

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/94358 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 9/38, A01N 57/18, C07F 9/58, 9/30, 9/53, 9/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06536

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Juni 2001 (08.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 28 367.5 8. Juni 2000 (08.06.2000) DE  
100 29 800.1 16. Juni 2000 (16.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): JOMAA PHARMAK GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 50, 35392 Giessen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOMAA, Hassan [DE/DE]; Frankfurter Strasse 50, 35392 Giessen (DE).

(74) Anwälte: PANTEN, Kirsten usw.; Reichel und Reichel, Parkstrasse 13, 60322 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GU, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

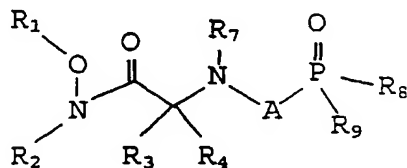
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ORGANOPHOSPHOROUS HYDROXAMIC ACID DERIVATIVES USED AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: PHOSPHORORGANISCHE HYDROAMSÄUREDERIVATE ALS HERBIZIDE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to organophosphorous compounds of the general formula (I), in which A is selected from the group consisting of -CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>-, -CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>CH(OH)-, -CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>CO- and -COCR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>-. The invention also relates to the use of said compounds as herbicides and to a method for the selective pre- and post-emergent control of weeds in useful plant cultures.

(57) Zusammenfassung: Phosphororganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der A aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus -CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>-, -CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>CH(OH)-, -CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>CO- und -COCR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>- besteht, ihre Verwendung als Herbizid sowie ein Verfahren zur selektiven prä- und postemergenten Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen.

WO 01/94358 A1



CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH,

CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

### Phosphororganische Hydroxamsäurederivate als Herbizide

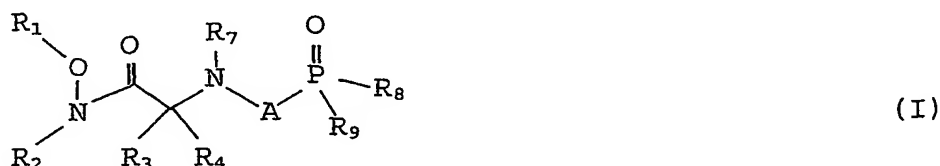
Die Erfindung betrifft phosphororganische Hydroxamsäurederivate und ihre Salze, Ester und Amide, ihre Verwendung als Herbizide sowie ein Verfahren zur selektiven prä- oder postemergenten Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen.

Phosphonomethylglycylhydroxamsäure und ihre Salze sind bereits in dem Europäischen Patent mit der Veröffentlichungsnummer 0 039 310 beschrieben worden. Diese Verbindungen zeigen eine herbizide Wirksamkeit, die jedoch nicht für alle Anwendungen ausreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Substanzen mit verbesserter herbizider Wirksamkeit bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 definierte Stoffgruppe gelöst. Weiterbildungen sind durch die Unteransprüche definiert.

Die erfindungsgemäßen phosphororganischen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel (I):



in der A aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $-\text{CR}_5\text{R}_6-$ ,  $-\text{CR}_5\text{R}_6\text{CH}(\text{OH})-$ ,  $-\text{CR}_5\text{R}_6\text{CO}-$  und  $-\text{COCR}_5\text{R}_6-$  besteht,

in der R<sub>1</sub> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkinyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkylheterocyclischem Rest, einem Metall der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten, besteht,

in der R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkinyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest und Benzolsulfonyl besteht, und wobei, wenn A für  $-\text{CH}_2-$  steht, mindestens ein Rest aus  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_7$  aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest und Benzolsulfonyl besteht,

in der  $\text{R}_8$  und  $\text{R}_9$  gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest,  $\text{OX}_3$  oder  $\text{OX}_4$  besteht,

wobei  $\text{X}_8$  oder  $\text{X}_9$  gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest, einem Metall der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten, besteht,

wobei sämtliche Gruppen mit Phenylgruppen, Hydroxy-, Oxo-, Halogen-,  $\text{CN-}$ ,  $(\text{C}_0\text{-}_9)(\text{C}_0\text{-}_9)\text{-Amino-}$ ,  $\text{C}_{1\text{-}9}\text{-Alkyl-}$ ,  $\text{C}_{1\text{-}9}\text{-Alkoxy}$ gruppen und die cyclischen Reste auch mit Nitrogruppen und  $\text{R}_2$  auch mit einer Carboxygruppe substituiert sein können,

und deren Salze, Ester und Amide und Salze der Ester.

Bevorzugt ist  $\text{R}_1$  ein Wasserstoff, ein Metall der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Na, K, Ca, Mg, Al, Cu sowie Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten.

Bevorzugt sind  $\text{R}_8$  und  $\text{R}_9$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl,  $\text{OX}_8$  und  $\text{OX}_9$  besteht, wobei  $\text{OX}_8$  und  $\text{OX}_9$  bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Na, K, Ca, Mg, Al, Cu sowie Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten, besteht. D.h. es werden die Salzverbindungen der phosphororganischen Verbindungen mit organischen oder an-

organischen Basen (z.B. Natriumsalz, Kaliumsalz, Calciumsalz, Aluminiumsalz, Ammoniumsalz, Magnesiumsalz, Triethylaminsalz, Ethanolaminsalz, Dicyclohexylaminsalz, Ethylen-diaminsalz, N,N'-Dibenzylethyldiaminsalz etc.) sowie Salze mit Aminosäuren (z.B. Argininsalz, Asparaginsäuresalz, Glutaminsäuresalz etc.) und dergleichen gebildet.

Besonderheiten der obigen Definitionen und geeignete Beispiele dafür werden nachfolgend angegeben:

„Acyl“ ist ein Substituent, der von einer Säure stammt, wie von einer organischen Carbonsäure, Kohlensäure, Carbaminsäure oder der den einzelnen vorstehenden Säuren entsprechenden Thiosäure oder Imidsäure, oder von einer organischen Sulfonsäure, wobei diese Säuren jeweils aliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Gruppen im Molekül umfassen sowie Carbamoyl oder Carbamimidoyl.

Geeignete Beispiele für diese Acylgruppen werden nachfolgend angegeben.

Als aliphatische Acylgruppen werden von einer aliphatischen Säure stammende Acylreste bezeichnet, zu denen die folgenden gehören:

Alkanoyl (z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Valeryl, Isovaleryl, Pivaloyl etc.);

Alkenoyl (z. B. Acryloyl, Methacryloyl, Crotonoyl etc.);

Alkylthioalkanoyl (z.B. Methylthioacetyl, Ethylthioacetyl etc.);

Alkansulfonyl (z.B. Mesyl, Ethansulfonyl, Propansulfonyl etc.);

Alkoxy-carbonyl (z.B. Methoxy-carbonyl, Ethoxy-carbonyl, Propoxy-carbonyl, Isopropoxy-carbonyl, Butoxy-carbonyl, Isobutoxy-carbonyl etc.);

Alkylcarbamoyl (z.B. Methylcarbamoyl etc.);

(N-Alkyl)-thiocarbamoyl (z.B. (N-Methyl)-thiocarbamoyl etc.);

Alkylcarbamimidoyl (z.B. Methylcarbamimidoyl etc.);

Oxalo;

Alkoxalyl (z.B. Methoxalyl, Ethoxalyl, Propoxalyl etc.).

Bei den obigen Beispielen für aliphatische Acylgruppen kann der aliphatische Kohlenwasserstoffteil, insbesondere die Alkylgruppe bzw. der Alkanrest, ggf. einen oder mehrere geeignete Substituenten aufweisen, wie Amino, Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom etc.), Hydroxy, Hydroxyimino, Carboxy, Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy etc.), Alkoxy-carbonyl, Acylamino (z.B. Benzyloxy-carbonylamino etc.), Acyloxy (z.B. Acetoxy, Benzoyloxy etc.) und dergleichen; als bevorzugte aliphatische Acylreste mit solchen Substituenten sind z.B. mit Amino, Carboxy, Amino und Carboxy, Halogen, Acylamino oder dergleichen substituierte Alkanoyle zu nennen.

Als aromatische Acylreste werden solche Acylreste bezeichnet, die von einer Säure mit substituierter oder nicht substituierter Arylgruppe stammen, wobei die Arylgruppe Phenyl, Toluyl, Xylyl, Naphthyl und dergleichen umfassen kann; geeignete Beispiele werden nachfolgend angegeben:

Aroyl (z.B. Benzoyl, Toluoyl, Xyloyl, Naphthoyl, Phthaloyl etc.);

Aralkanoyl (z.B. Phenylacetyl etc.);  
Aralkenoyl (z.B. Cinnamoyl etc.);  
Aryloxyalkanoyl (z.B. Phenoxyacetyl etc.);  
Arylthioalkanoyl (z.B. Phenylthioacetyl etc.);  
Arylaminoalkanoyl (z.B. N-Phenylglycyl, etc.);  
Arensulfonyl (z.B. Benzolsulfonyl, Tosyl bzw. Toluolsulfonyl, Naphthalinsulfonyl etc.);

Aryloxycarbonyl (z.B. Phenoxy carbonyl, Naphthyl-oxycarbonyl etc.);  
Aralkoxycarbonyl (z.B. Benzyloxycarbonyl etc.);  
Arylcarbamoyl (z.B. Phenylcarbamoyl, Naphthylcarbamoyl etc.);  
Arylglyoxyloyl (z.B. Phenylglyoxyloyl etc.).

Bei den vorstehenden Beispielen für aromatische Acylreste kann der aromatische Kohlenwasserstoffteil (insbesondere der Arylrest) und/oder der aliphatische Kohlenwasserstoffteil (insbesondere der Alkanrest) ggf. einen oder mehrere geeignete Substituenten aufweisen, wie solche, die als geeignete Substituenten für die Alkylgruppe bzw. den Alkanrest bereits angegeben wurden. Insbesondere und als Beispiel für bevorzugte aromatische Acylreste mit besonderen Substituenten werden mit Halogen und Hydroxy oder mit Halogen und Acyloxy substituiertes Aroyl und mit Hydroxy, Hydroxyimino, Dihalogenalkanoyloxyimino substituiertes Aralkanoyl angegeben sowie

Arylthiocarbamoyl (z.B. Phenylthiocarbamoyl etc.);  
Arylcarbamimidoyl (z.B. Phenylcarbamimidoyl etc.).

Als heterocyclischer Acylrest wird ein Acylrest verstanden, der von einer Säure mit heterocyclischer Gruppe stammt; dazu gehören:

Heterocyclisches Carbonyl, bei dem der heterocyclische Rest ein aromatischer oder aliphatischer 5-bis 6-gliedriger Heterocyclus mit zumindest einem Heteroatom aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ist (z.B. Thiophenyl, Furoyl, Pyrrolcarbonyl, Nicotinoyl etc.);

Heterocyclus-Alkanoyl, bei dem der heterocyclische Rest 5- bis 6-gliedrig ist und zumindest ein Heteroatom aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aufweist (z.B. Thiophenylacetyl, Furylacetyl, Imidazolylpropionyl, Tetrazolylacetyl, 2-(2-Amino-4-thiazolyl)-2-methoxyiminoacetyl etc.) und dergleichen.

Bei den obigen Beispielen für heterocyclische Acylreste kann der Heterocyclus und/oder der aliphatische Kohlenwasserstoffteil ggf. einen oder mehrere geeignete Substituenten aufweisen, wie die gleichen, die als geeignet für Alkyl- und Alkangruppen angegeben wurden.

„Alkyl“ ist ein gerad- oder verzweigt-kettiger Alkylrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl und dergleichen.

Zu „Alkenyl“ gehören gerad- oder verzweigt-kettige Alkenylgruppen mit bis zu 18

Kohlenstoffatomen, wie z.B. Vinyl, Propenyl (z.B. 1-Propenyl, 2-Propenyl), 1-Methylpropenyl, 2-Methylpropenyl, Butenyl, 2-Ethylpropenyl, Pentenyl, Hexenyl.

Zu „Alkinyl“ gehören gerad- oder verzweigte Alkinylgruppen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen.

Cycloalkyl steht vorzugsweise für ein ggfs. substituiertes C<sub>3-7</sub>-Cycloalkyl oder ein Bi- oder Tricycloalkyl aus C<sub>3-7</sub>-Ring; als mögliche Substituenten sind u.a. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy etc.), Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom etc.), Nitro und dergleichen geeignet. Ein heterocyclischer Ring ist entsprechend ein wie oben definiertes Cycloalkyl, bei dem ein, zwei oder mehrere Kohlenstoffatome im Ring unabhängig voneinander durch Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome ersetzt ist.

Aryl ist ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest, wie Phenyl, Naphthyl usw., der ggf. einen oder mehrere geeignete Substituenten aufweisen kann, wie Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy etc.), Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom etc.), Nitro und dergleichen.

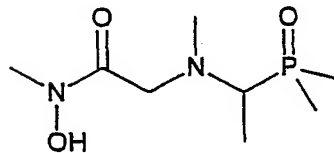
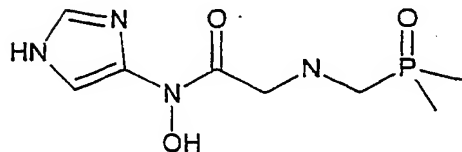
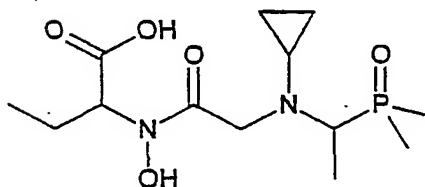
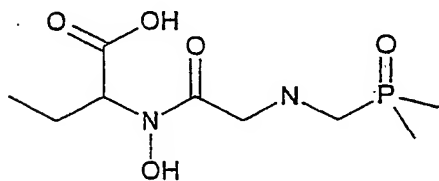
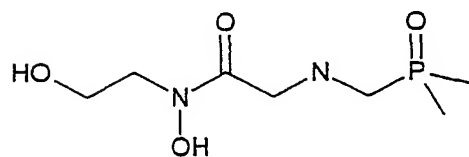
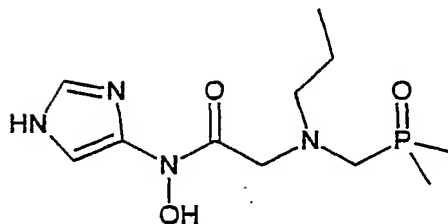
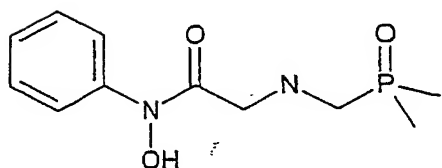
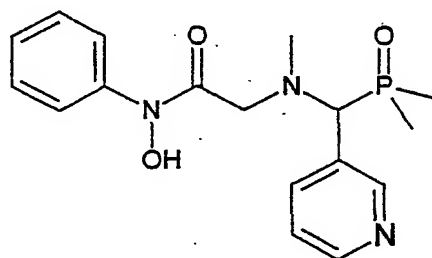
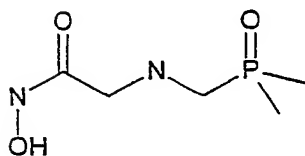
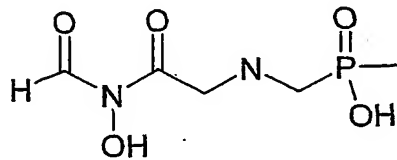
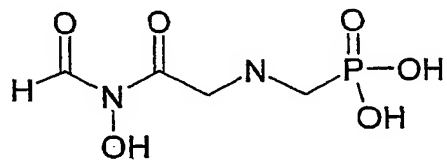
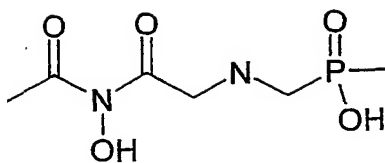
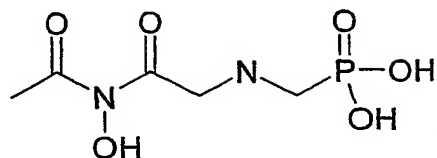
Zu „Aralkyl“ gehören Mono-, Di-, Triphenylalkyle wie Benzyl, Phenethyl, Benzhydryl, Trityl und dergleichen, wobei der aromatische Teil ggf. einen oder mehrere geeignete Substituenten aufweisen kann wie Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy etc.), Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom etc.), Nitro und dergleichen.

Beim obigen Ester kann der Alkan- und/oder Arenteil wahlweise zumindest einen geeigneten Substituenten aufweisen wie Halogen, Alkoxy, Hydroxy, Nitro oder dergleichen.

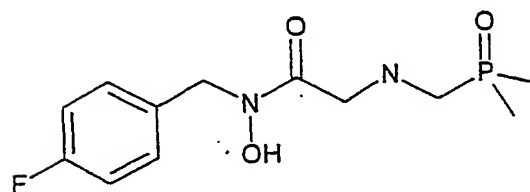
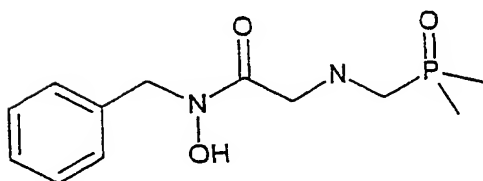
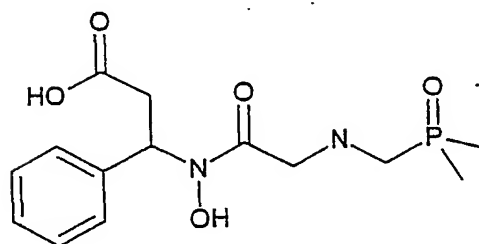
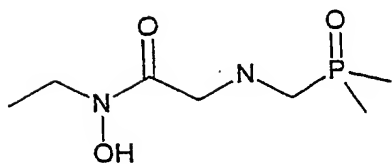
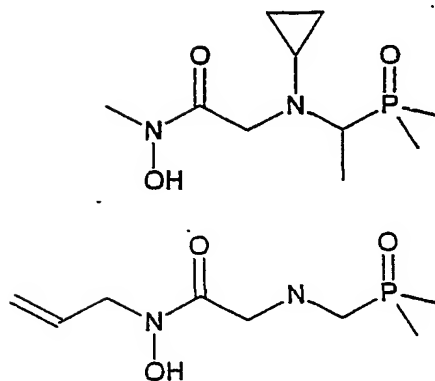
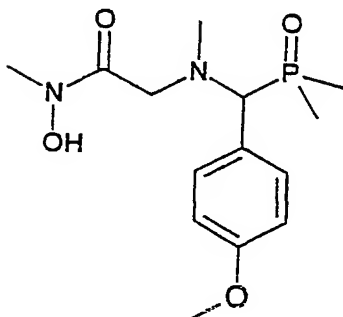
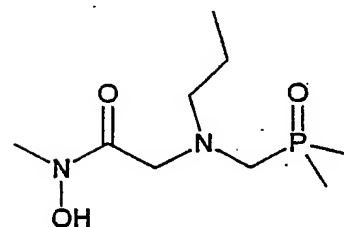
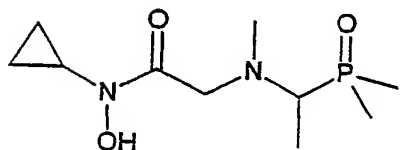
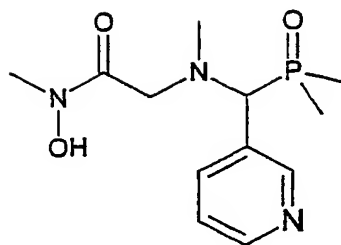
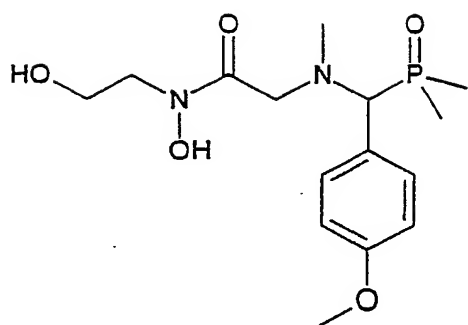
Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß der Formel (I) können in ihrer protonierten Form als Ammoniumsalz organischer oder anorganischer Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Essigsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Benzoessäure, etc. vorliegen.

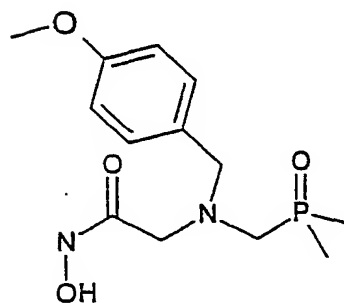
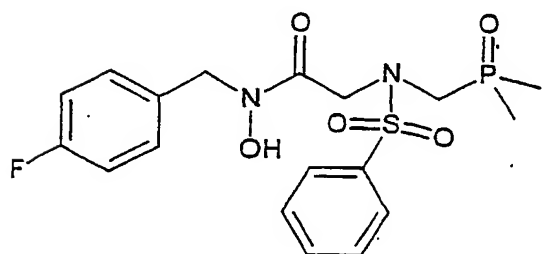
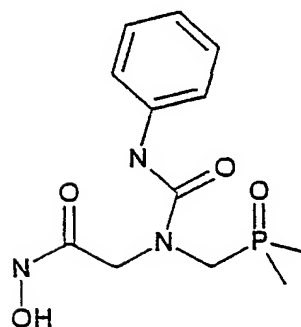
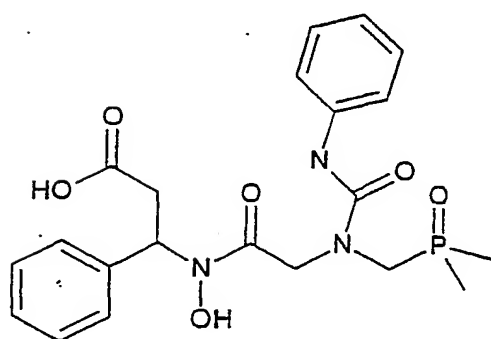
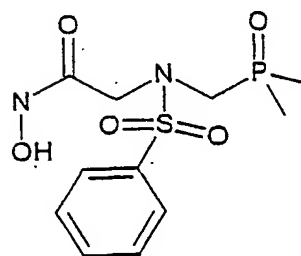
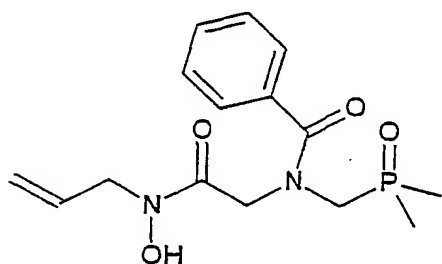
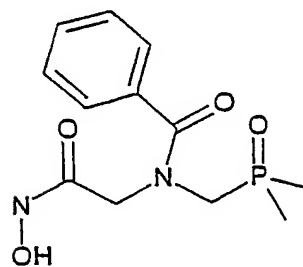
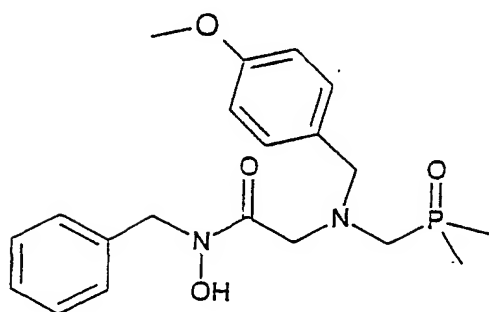
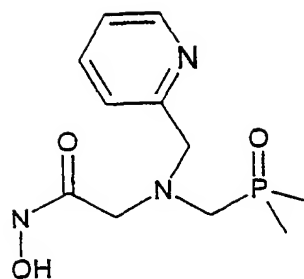
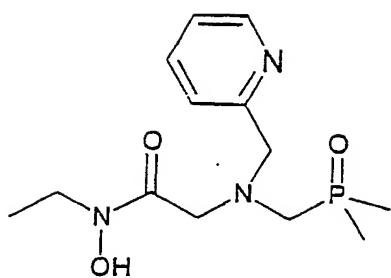
Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formeln (I) lassen beispielsweise für Doppelbindungen enthaltende oder chirale Gruppen R<sub>1</sub> bis R<sub>9</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>8</sub>, X<sub>9</sub> und A das Auftreten räumlicher Isomere zu. Die erfindungsgemäßen Verbindungen umfaßt alle räumlichen Isomere sowohl als Reinstoffe als auch in Form ihrer Mischungen.

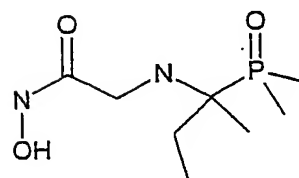
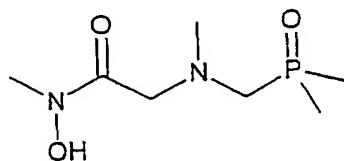
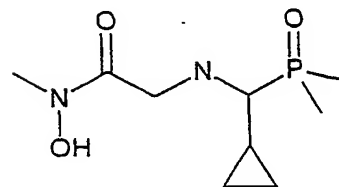
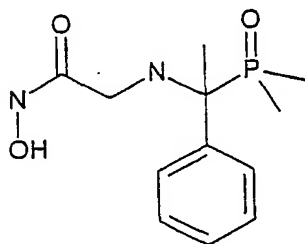
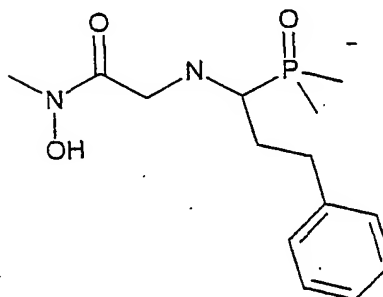
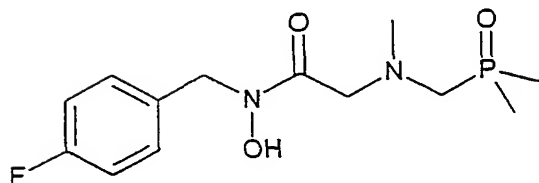
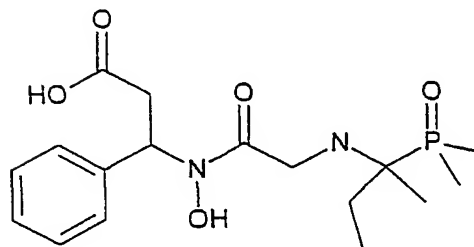
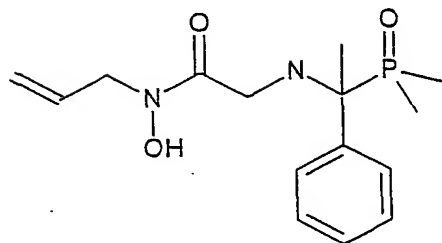
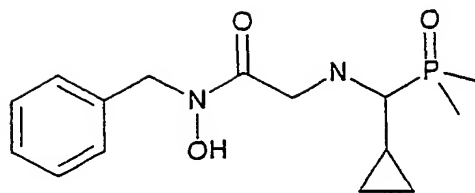
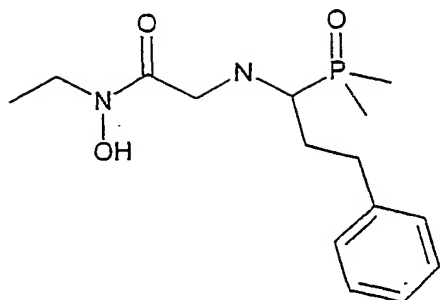
Besonders bevorzugt sind Einzelverbindungen, die den nachfolgenden Strukturformeln entsprechen:

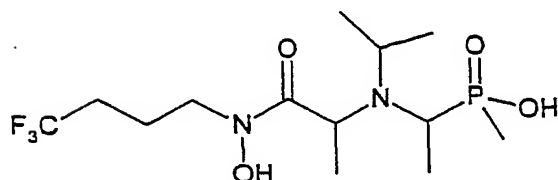
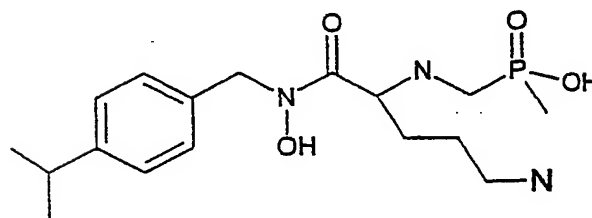
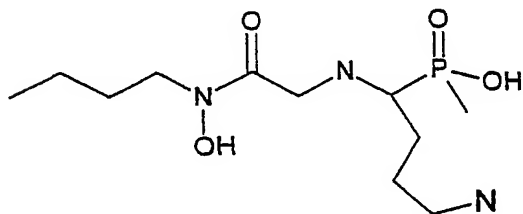
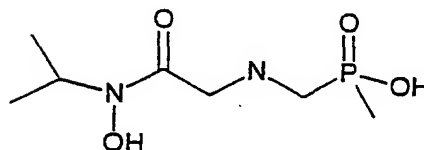
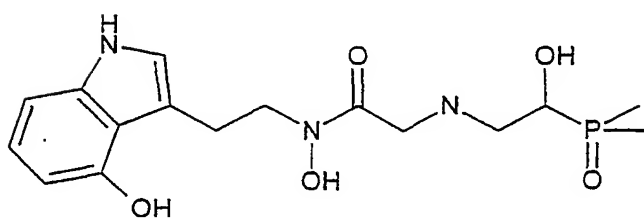
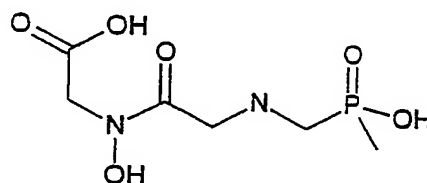
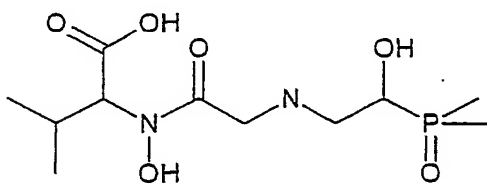
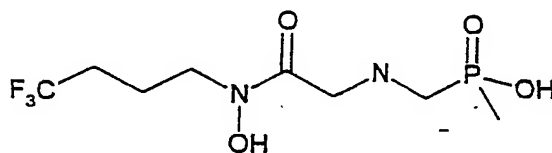
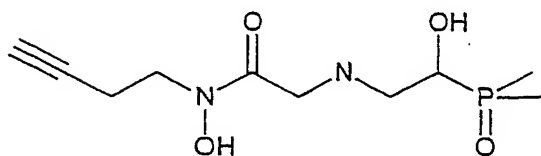
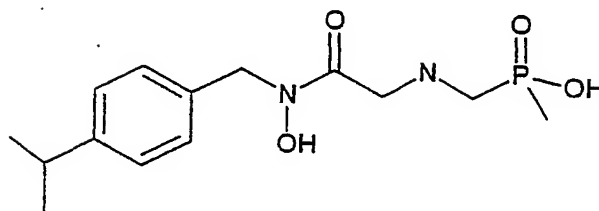
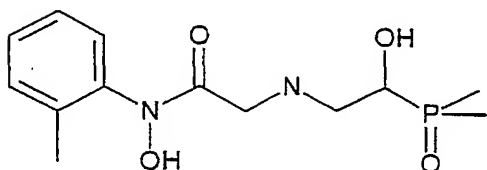
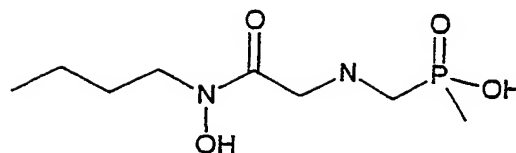
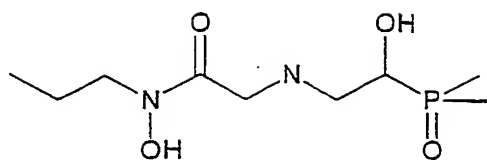


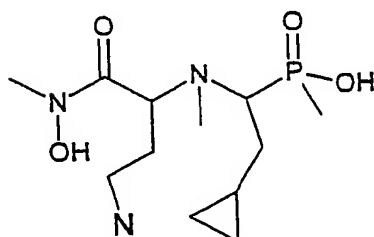
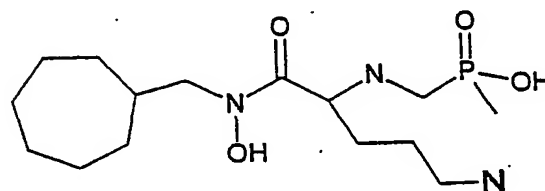
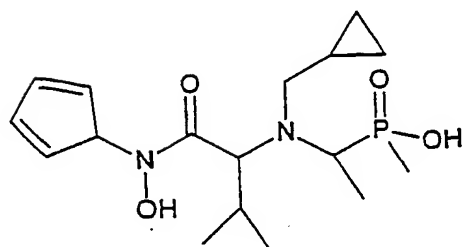
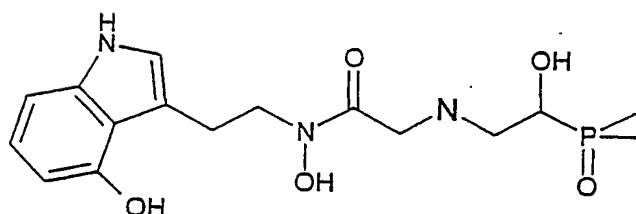
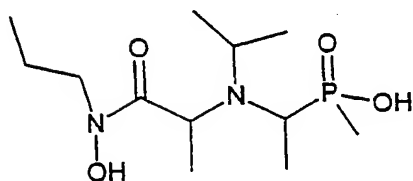
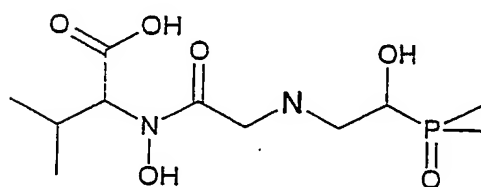
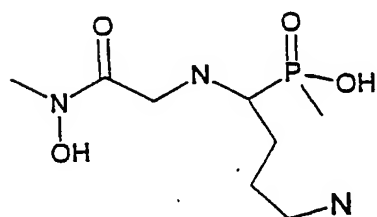
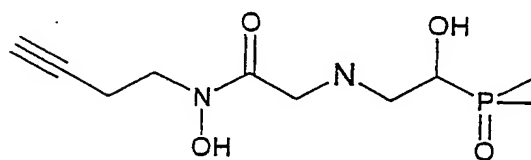
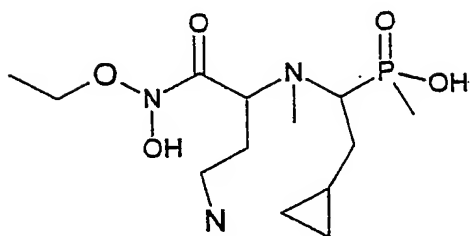
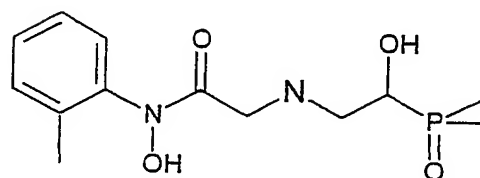
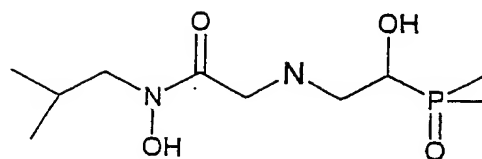
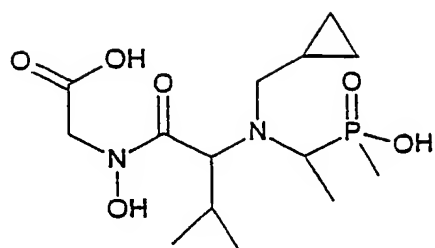


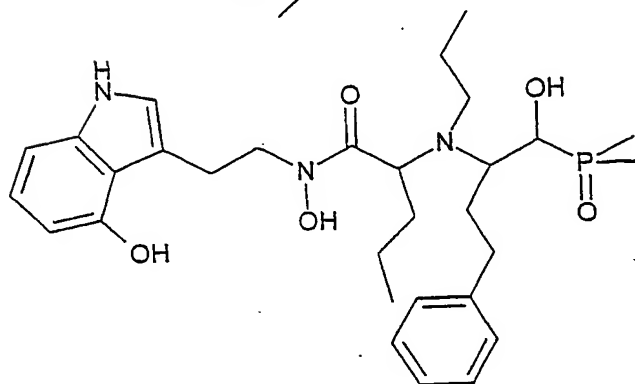
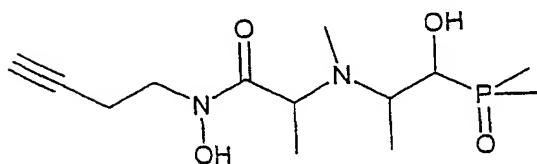
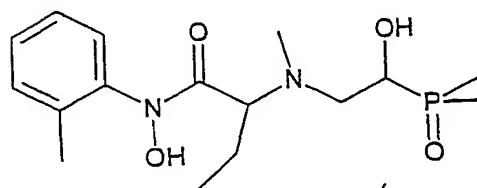
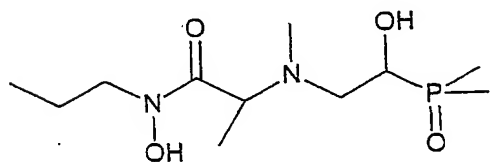
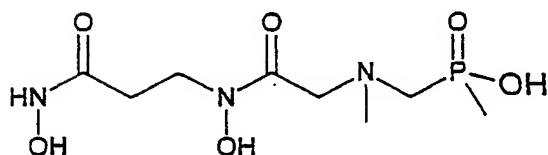
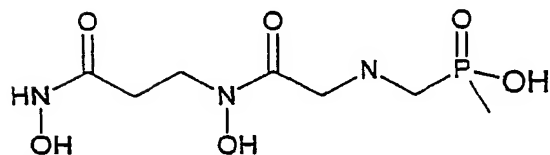
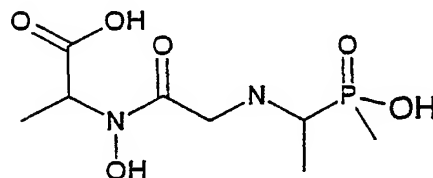
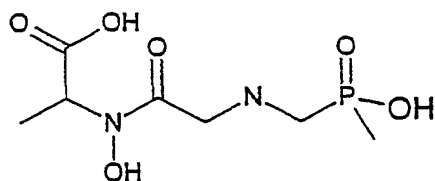
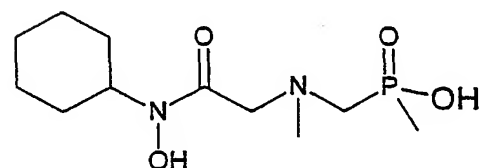
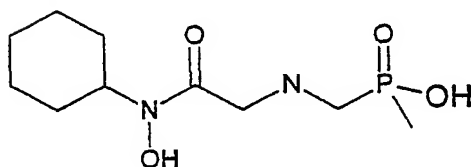
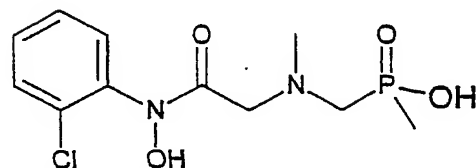
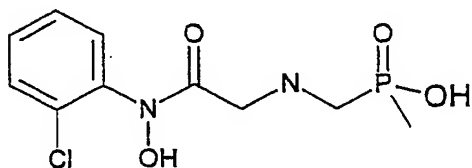
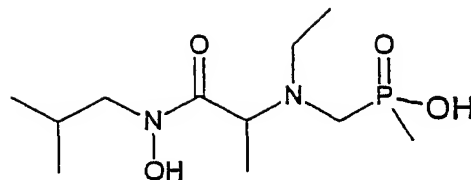
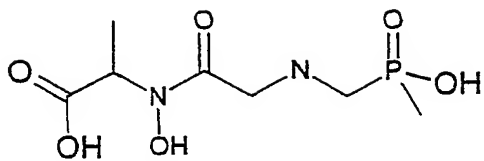


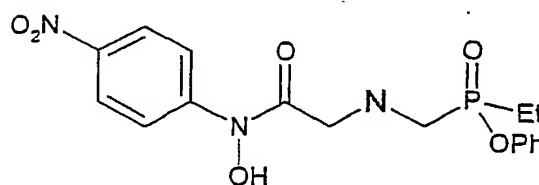
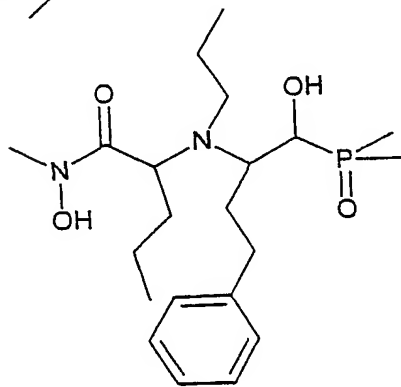
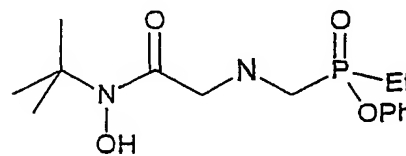
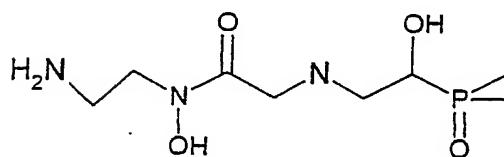
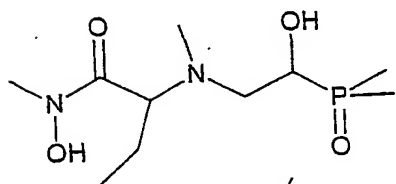
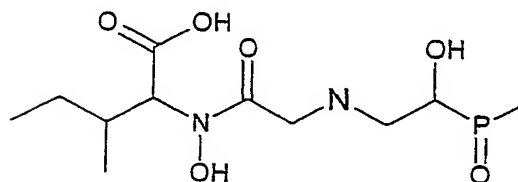
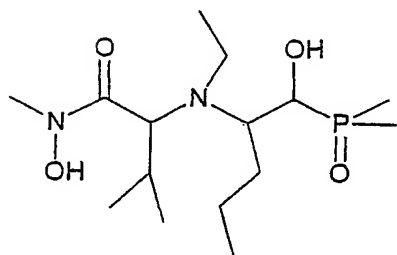
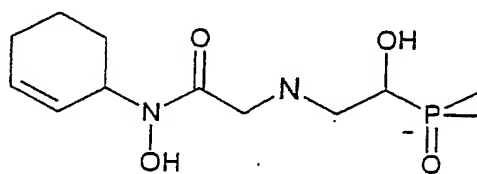
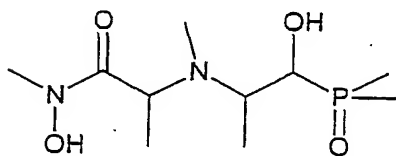
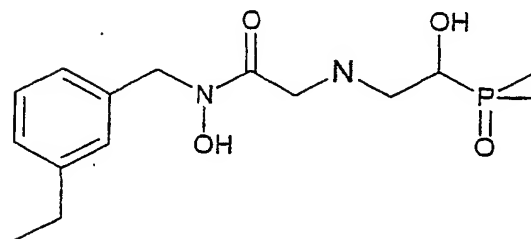
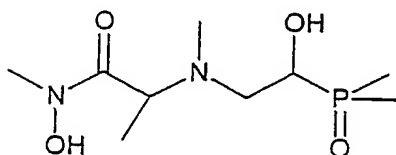
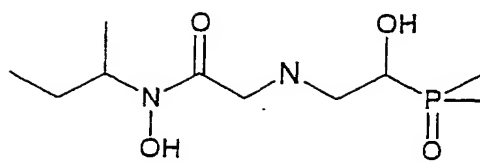
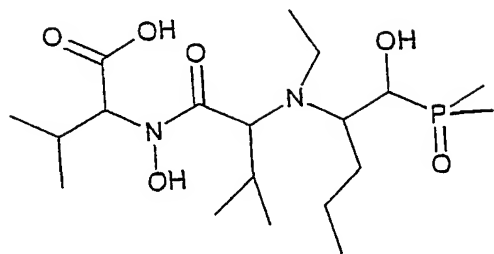


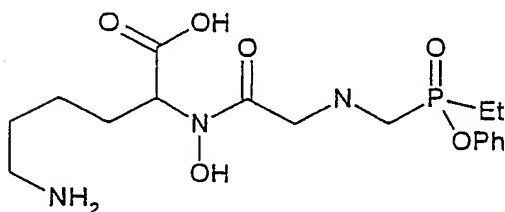
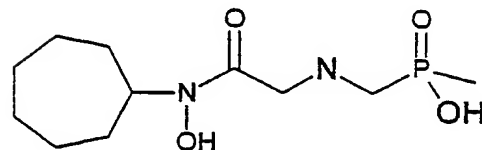
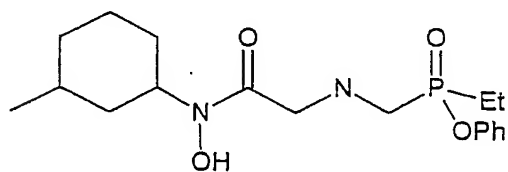
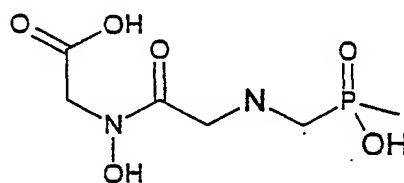
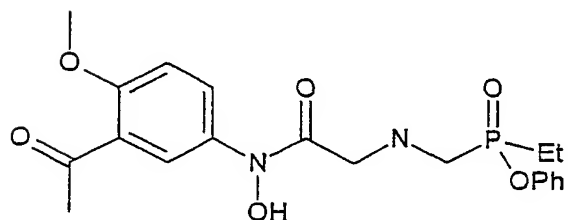
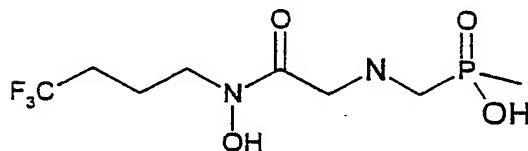
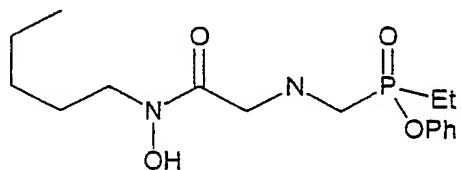
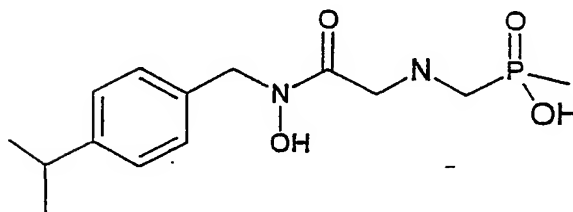
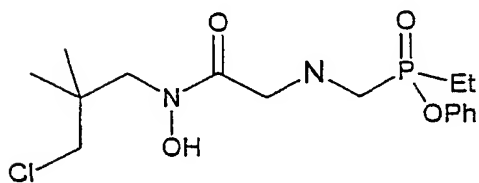
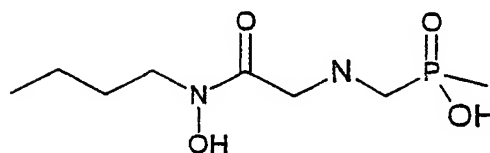
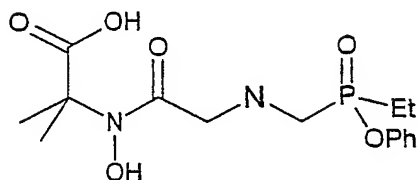
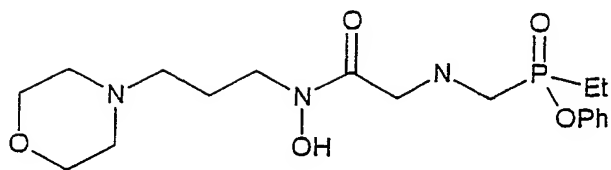
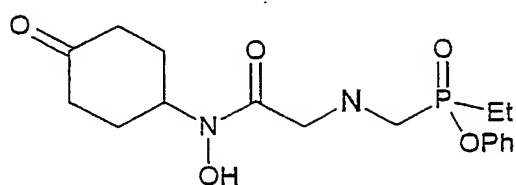




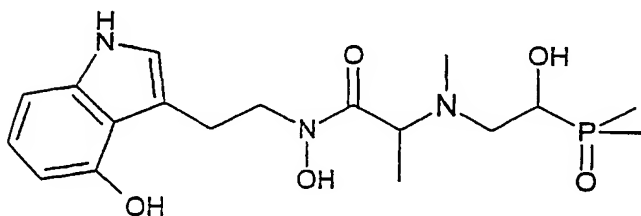
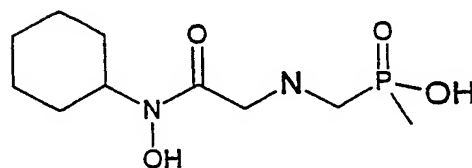
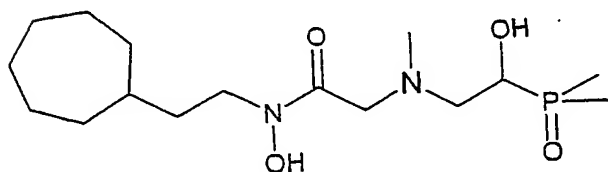
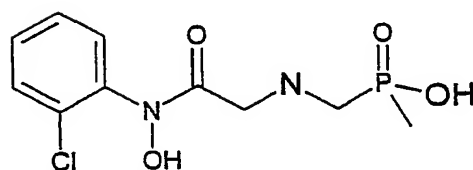
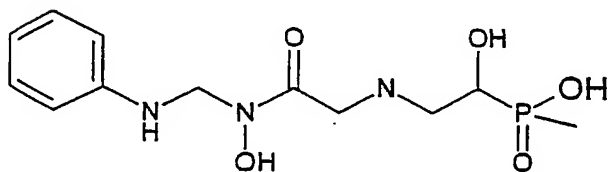
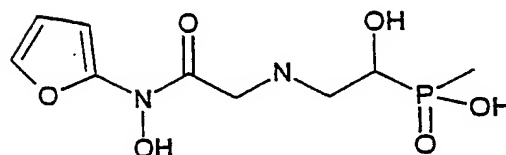
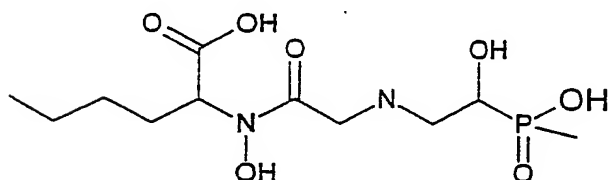
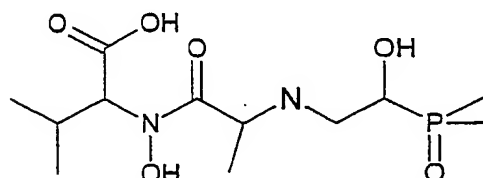
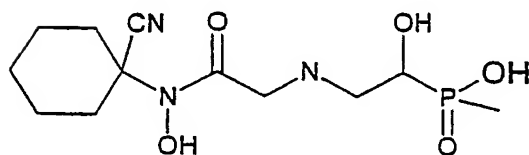
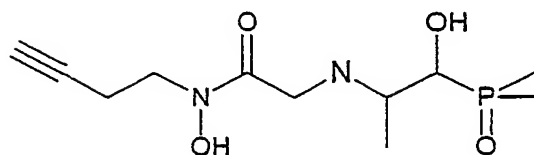
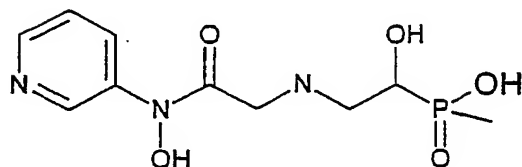
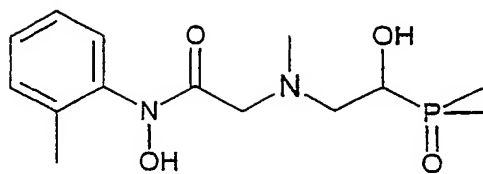
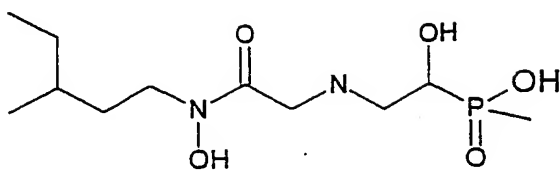


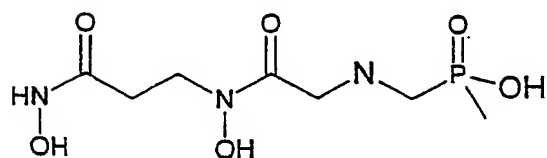
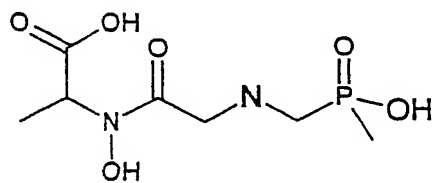
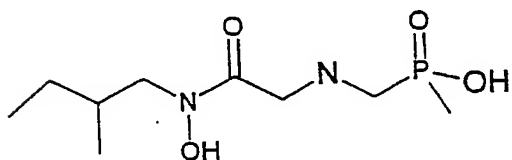
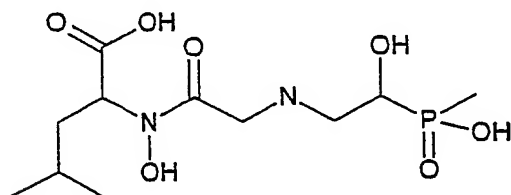
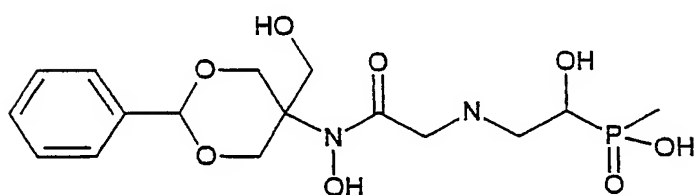
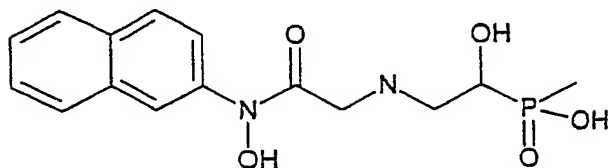
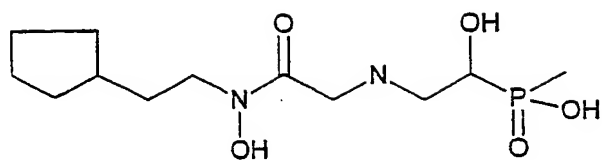




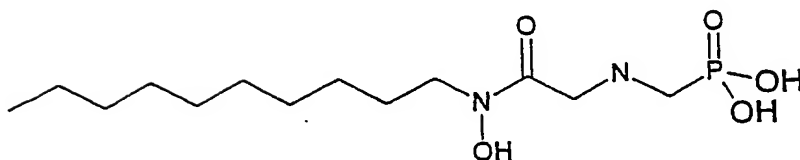
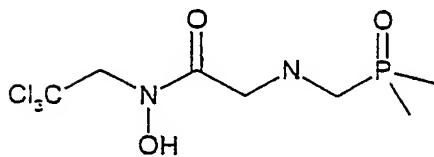
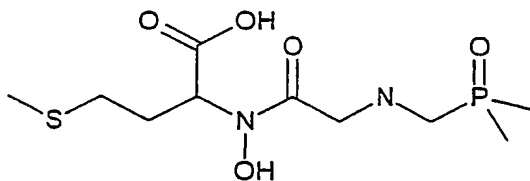
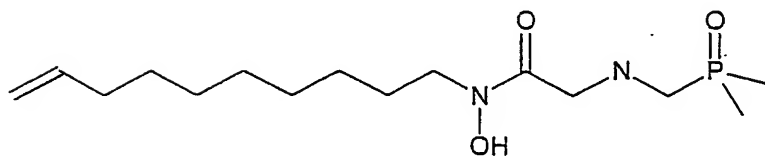
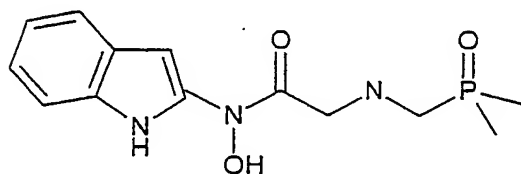
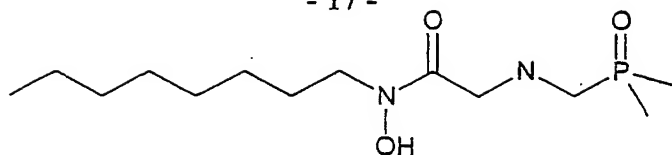




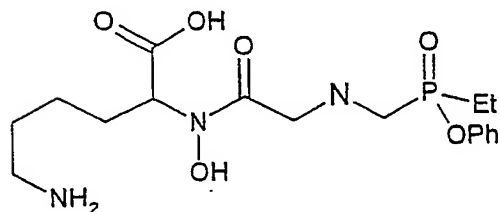
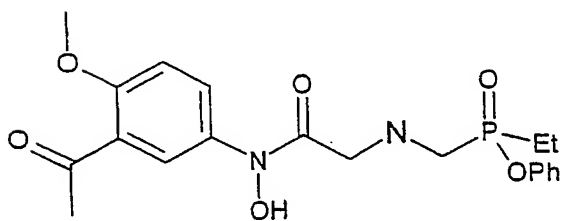
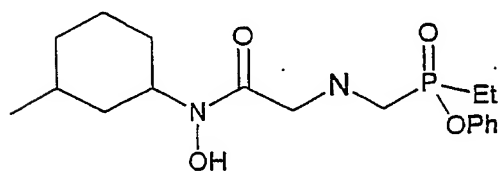
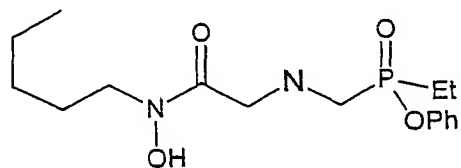
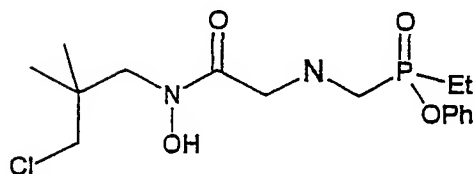
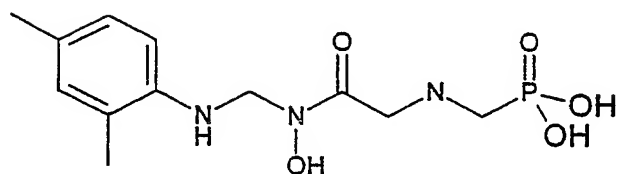
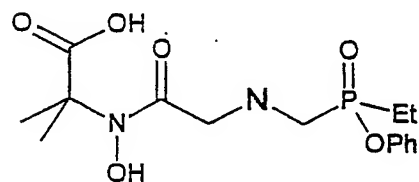
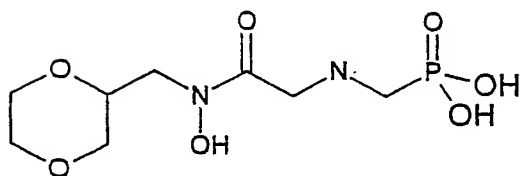
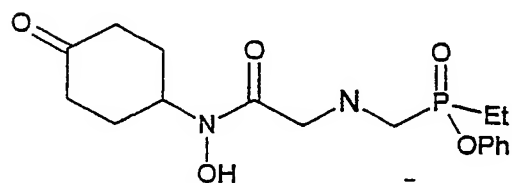
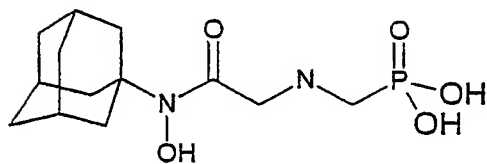
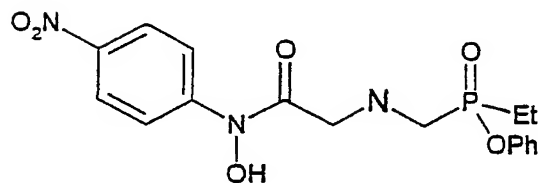
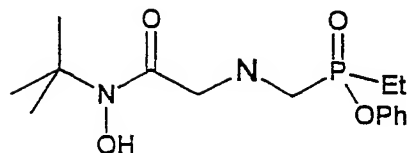
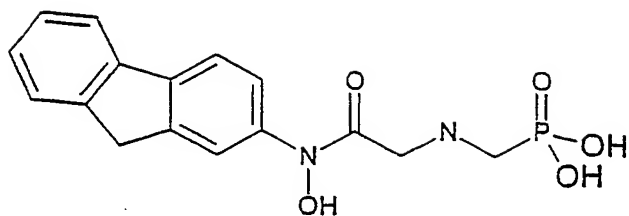


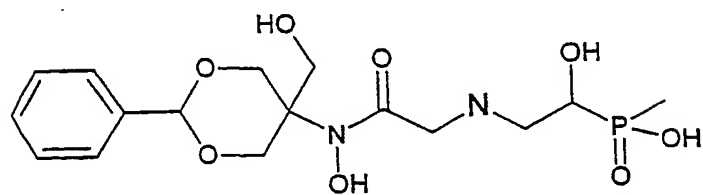
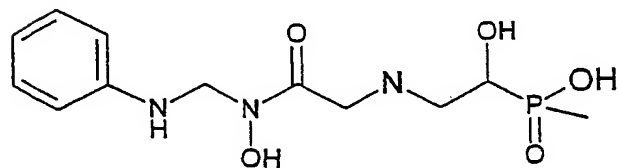
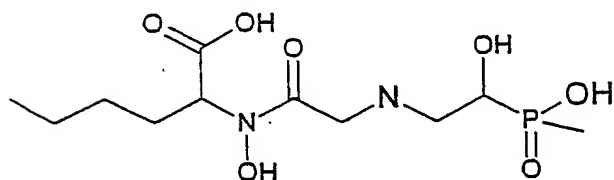
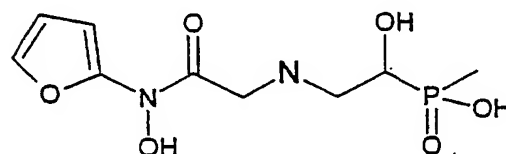
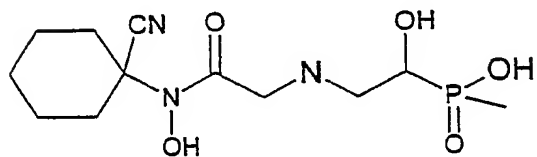
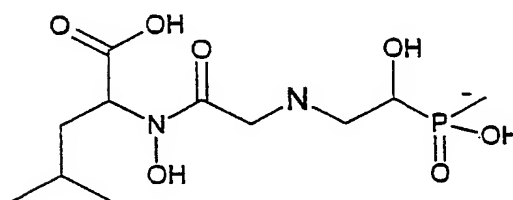
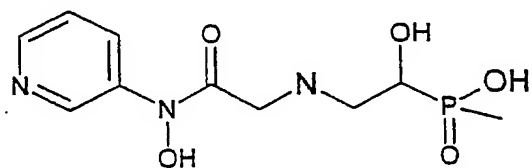
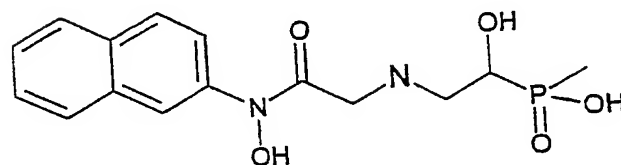
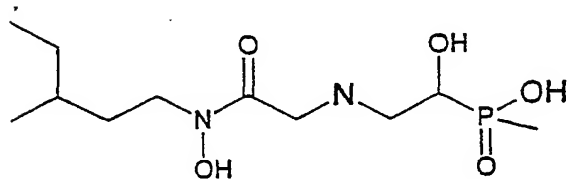
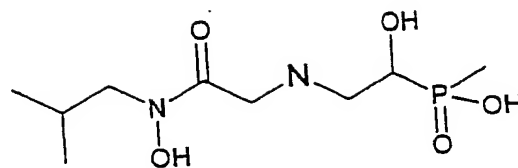
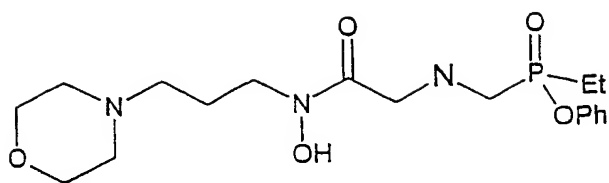


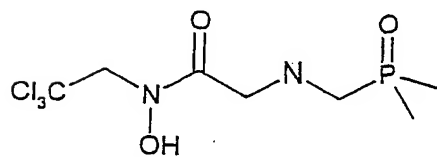
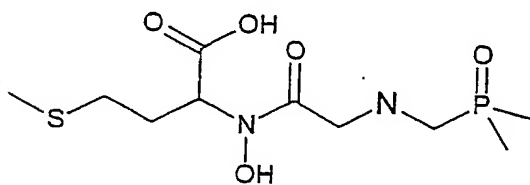
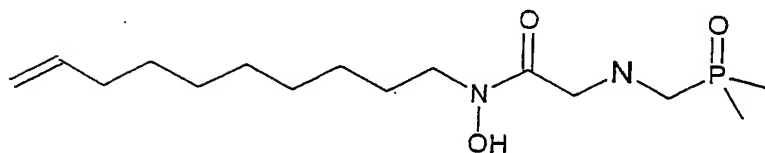
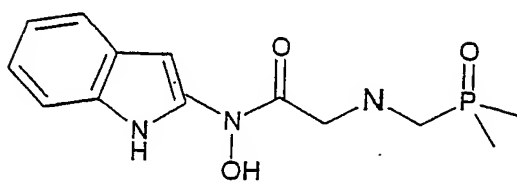
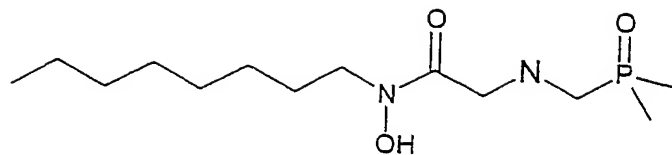
- 17 -

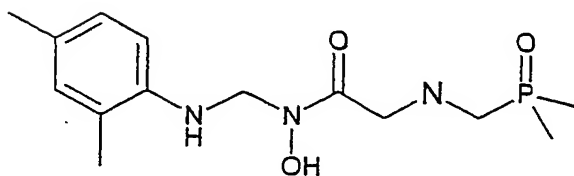
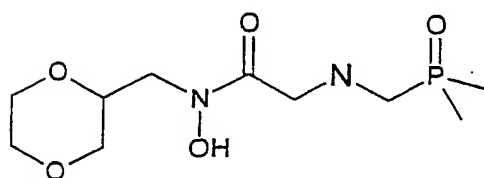
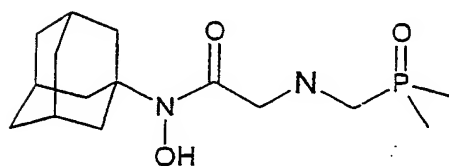
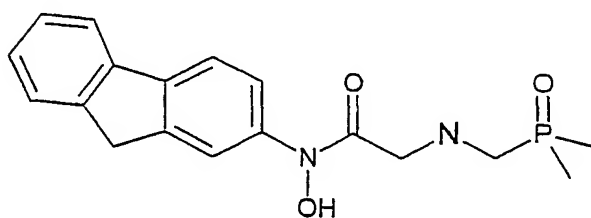
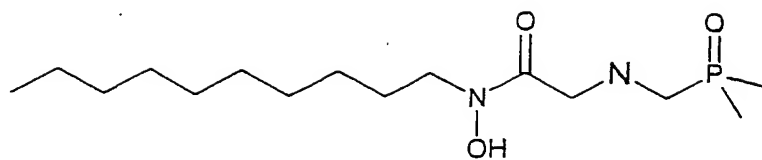


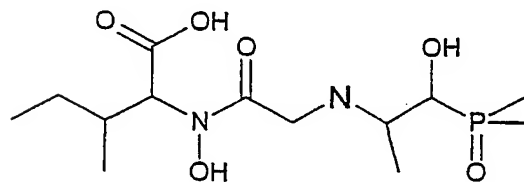
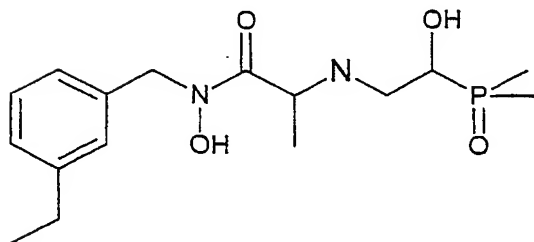
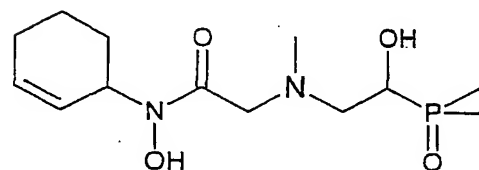
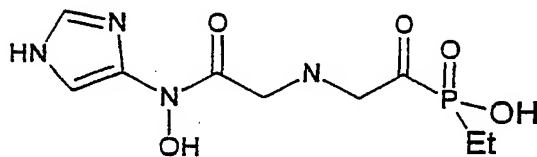
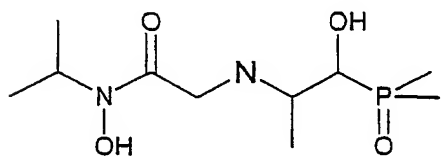
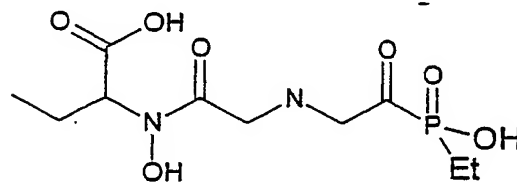
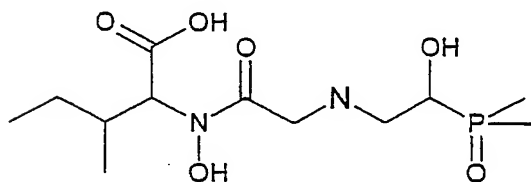
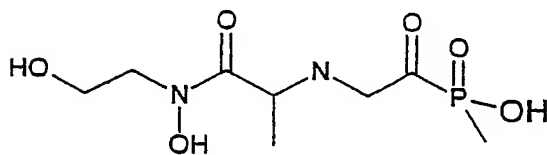
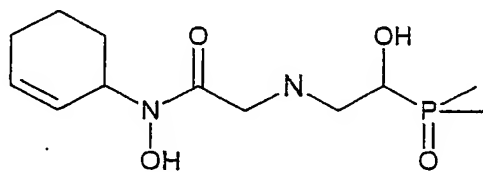
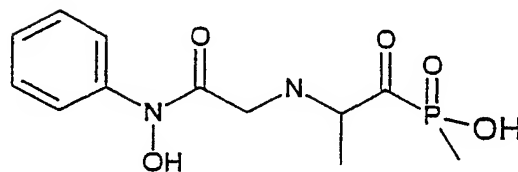
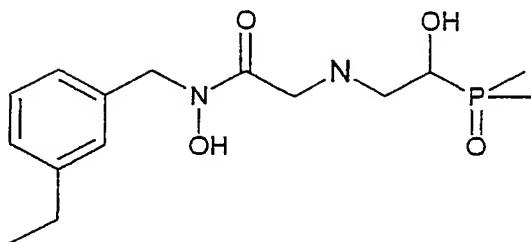
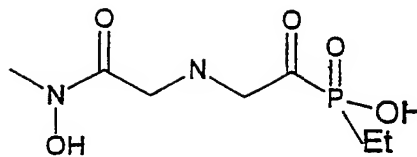
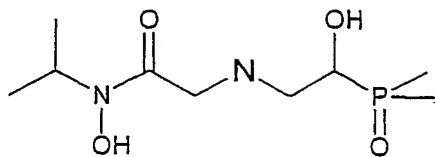
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)



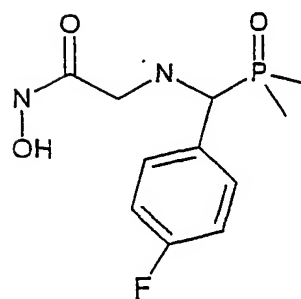
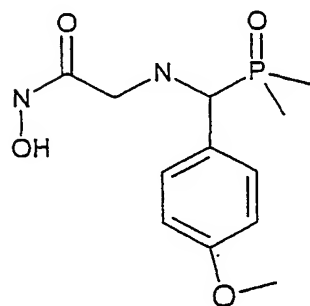
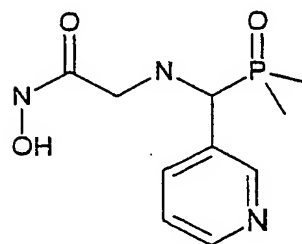
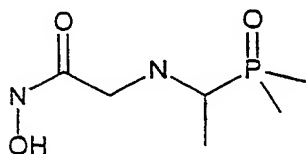
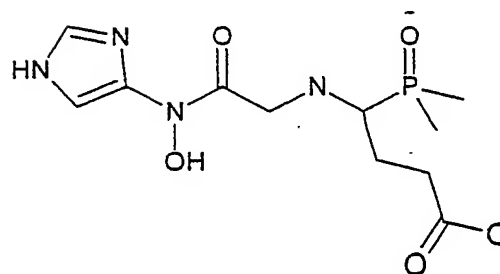
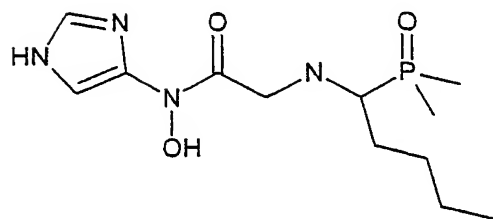
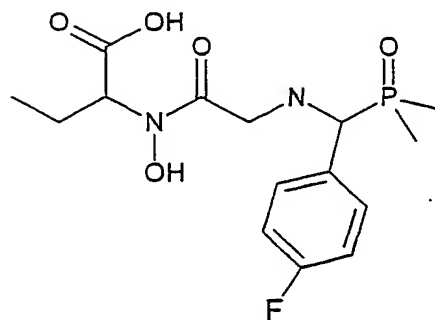
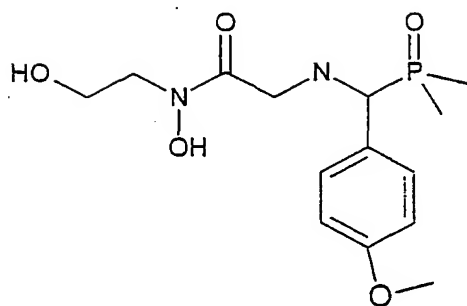
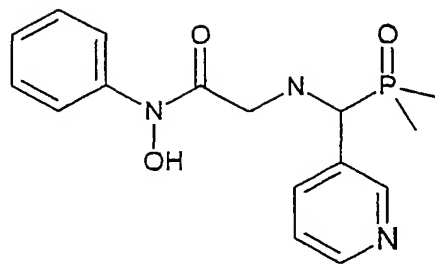
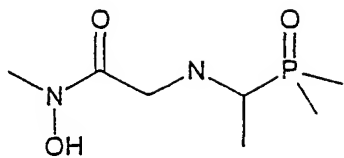


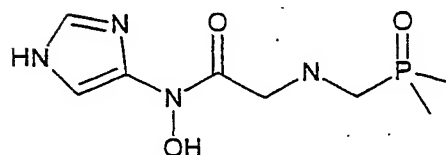
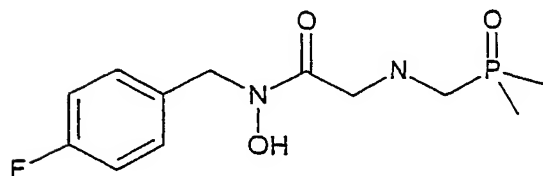
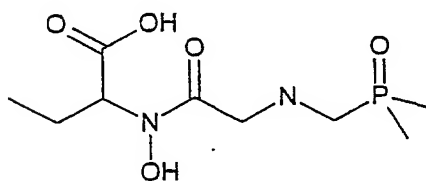
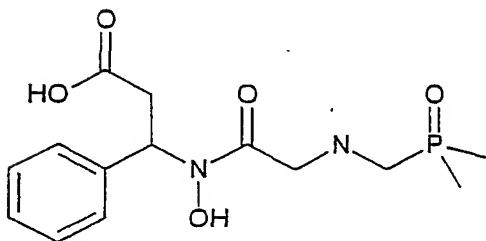
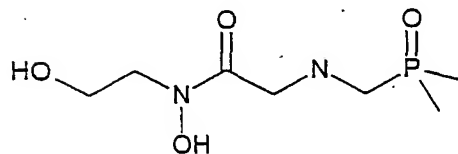
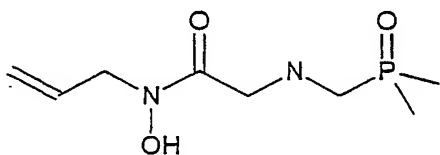
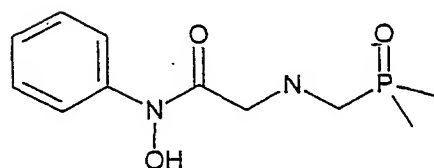
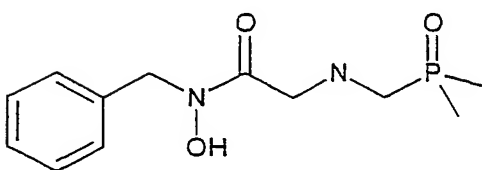
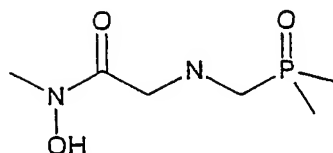
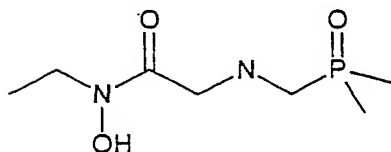
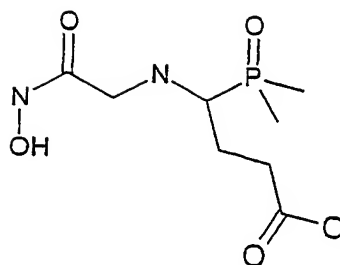
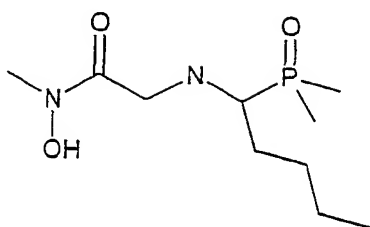


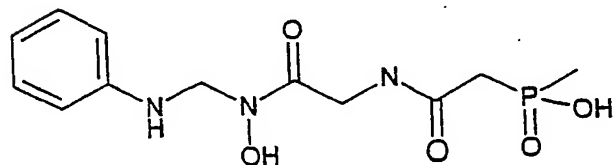
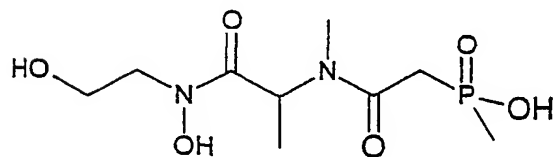
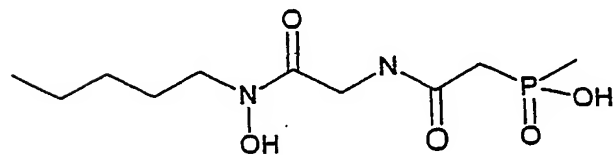
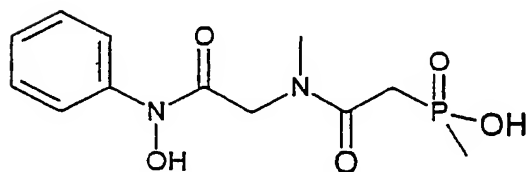
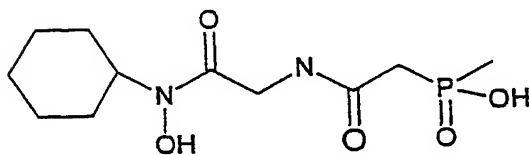
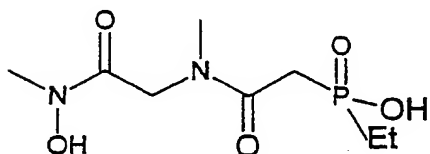
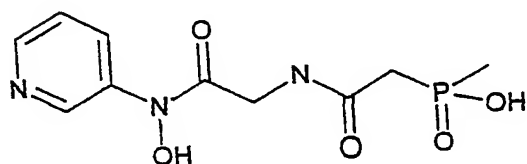
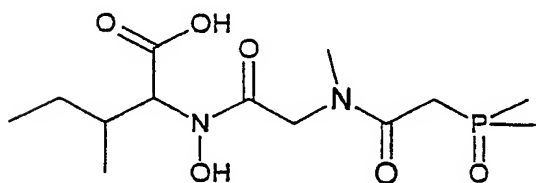
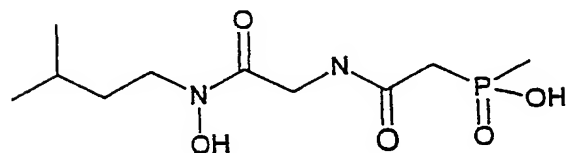
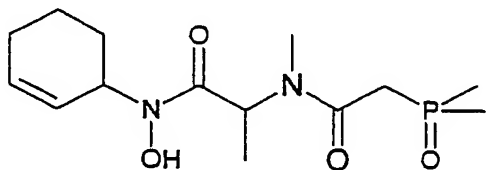
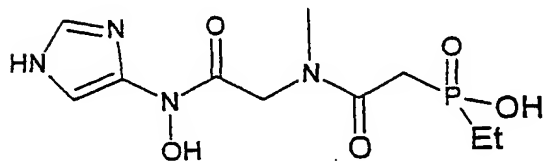
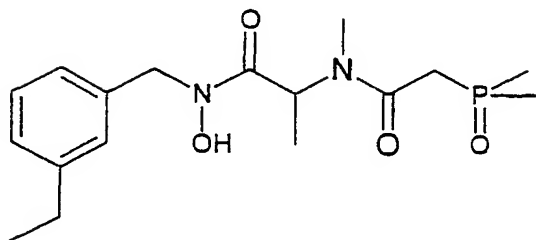
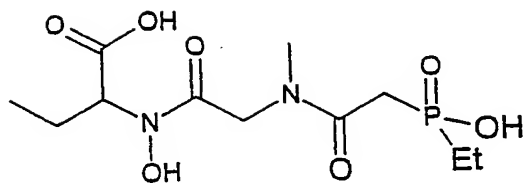
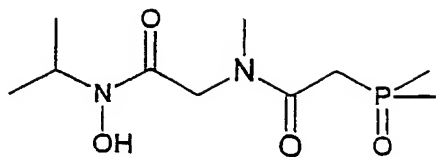


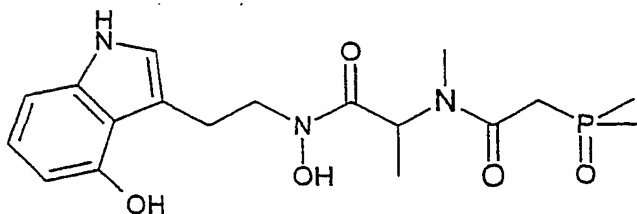
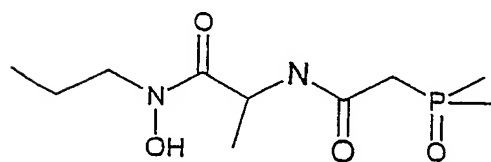
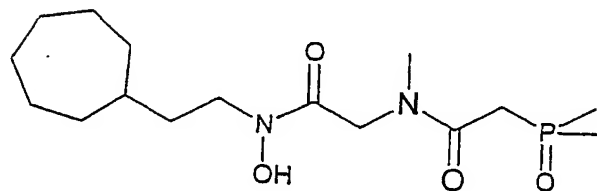
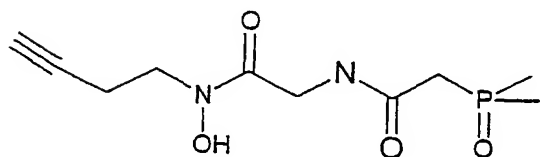
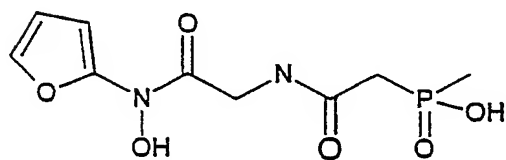
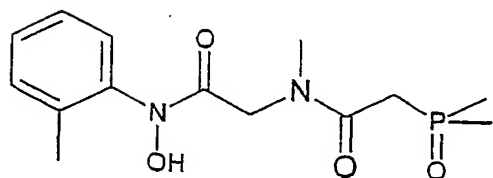
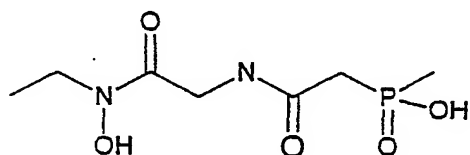
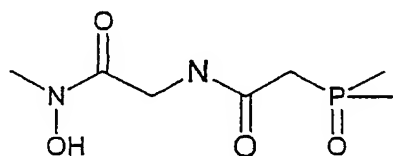
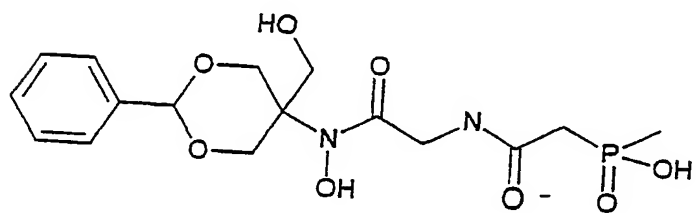
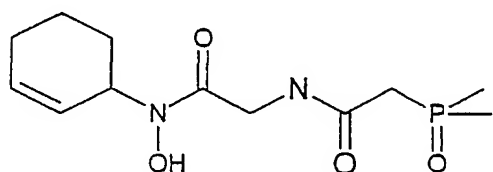
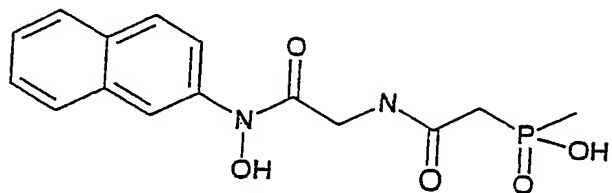
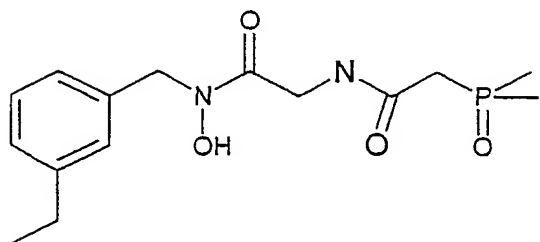
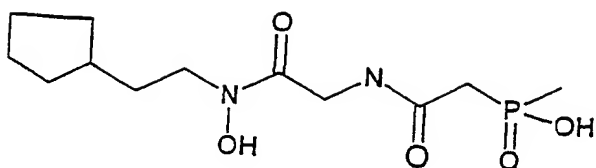
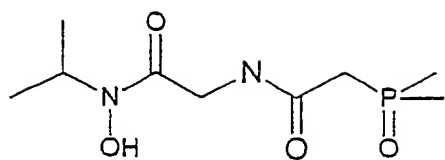


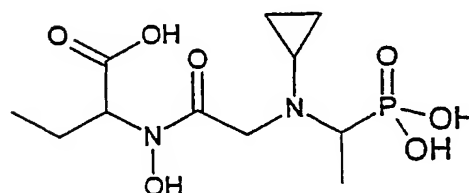
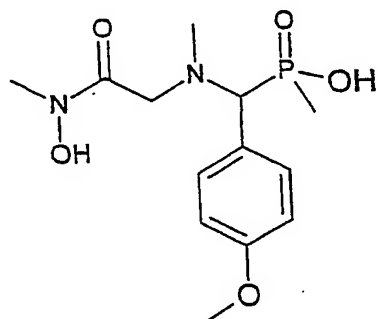
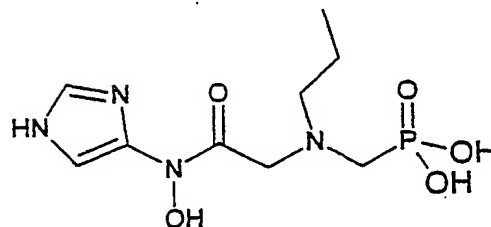
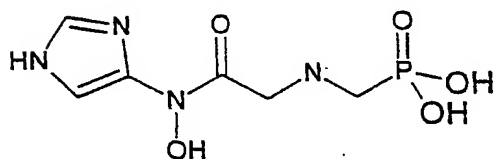
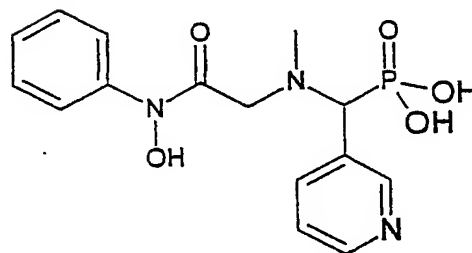
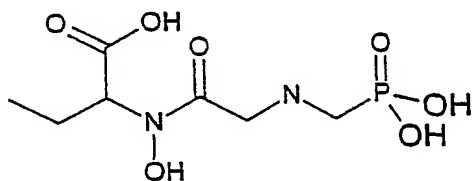
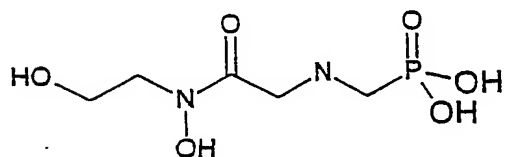
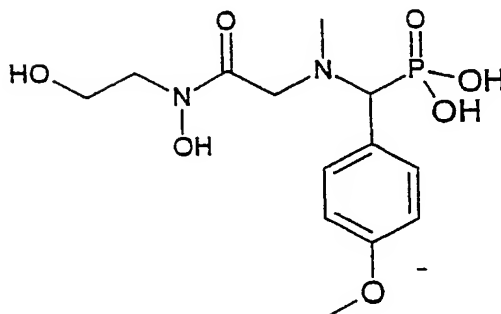
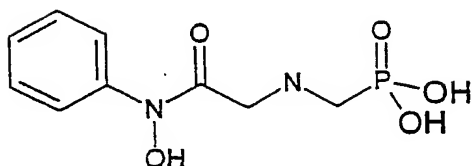
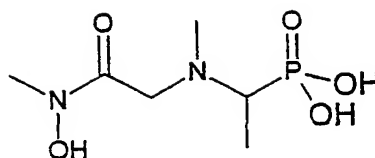
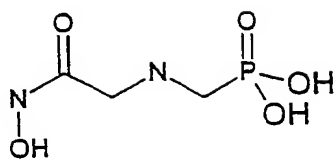


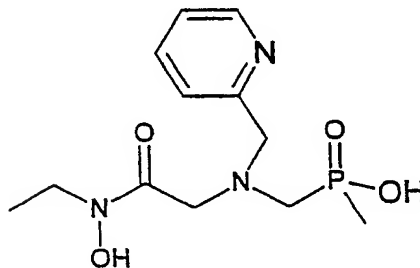
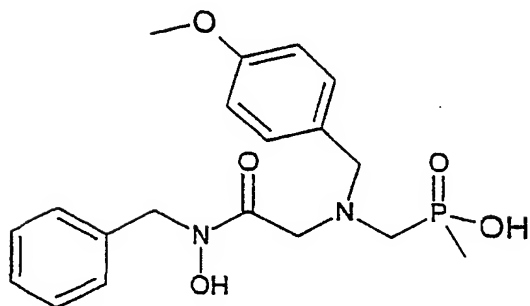
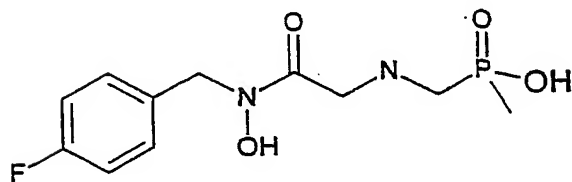
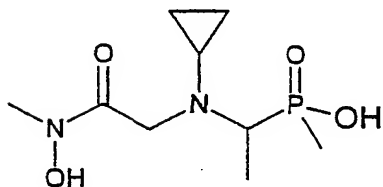
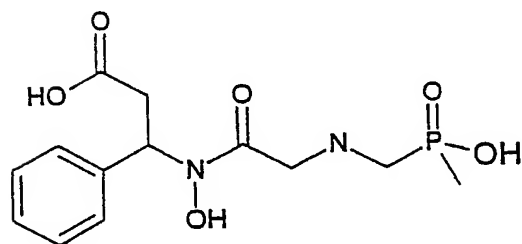
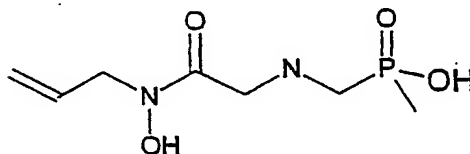
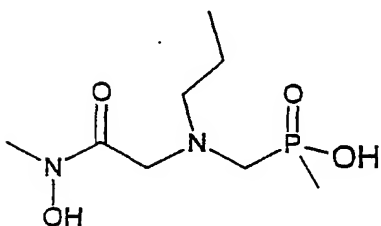
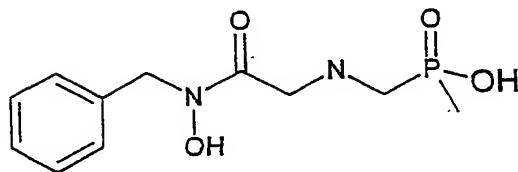
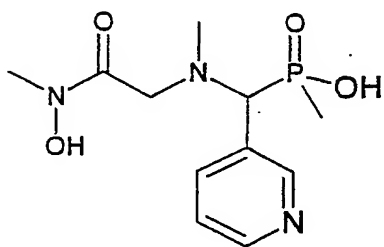
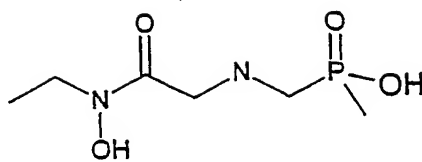
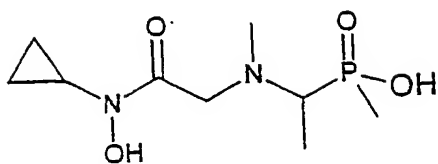


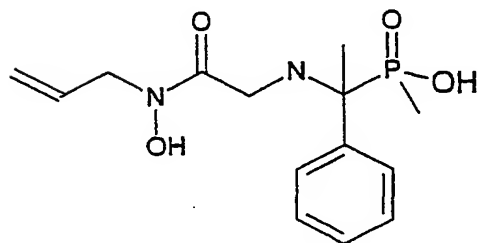
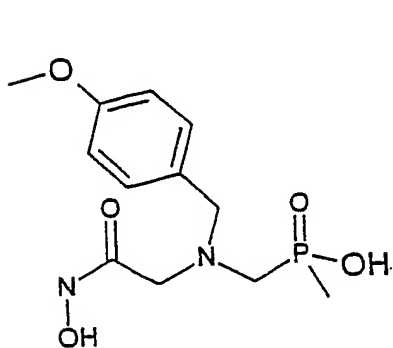
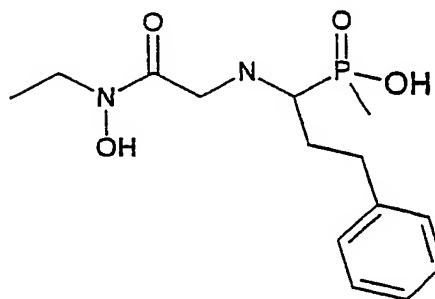
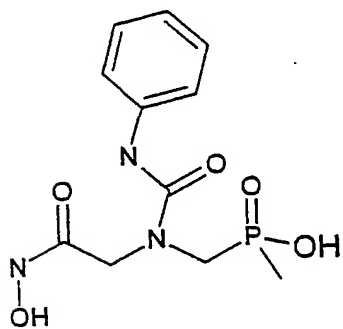
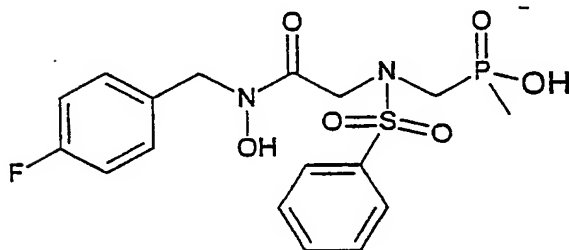
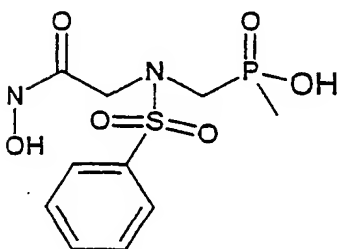
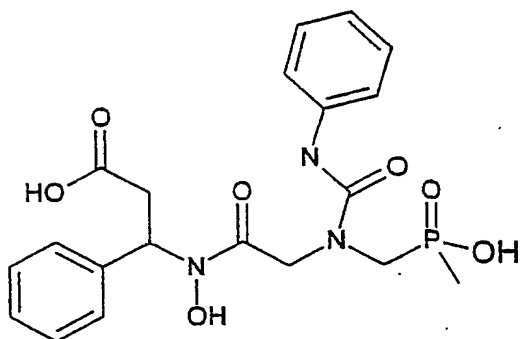
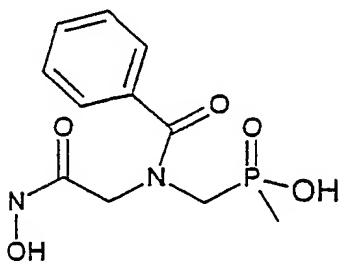
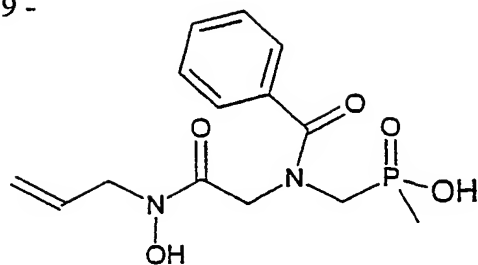
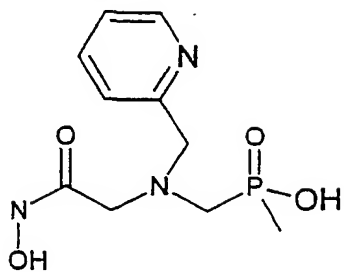


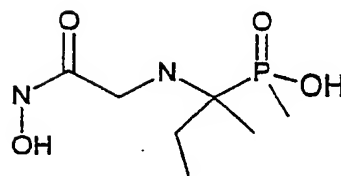
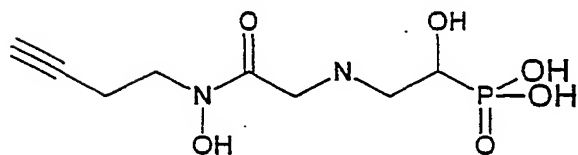
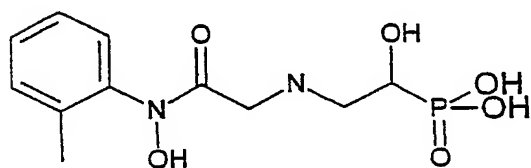
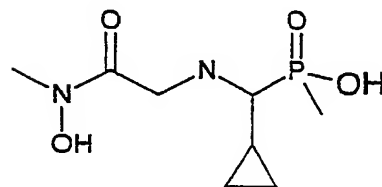
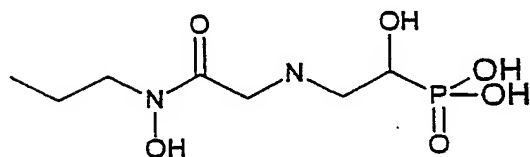
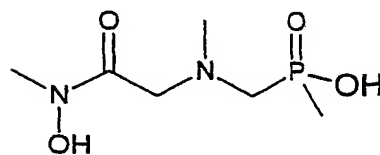
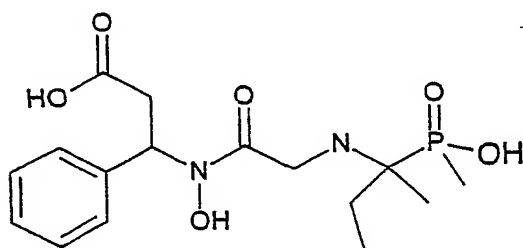
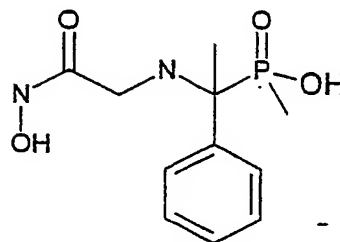
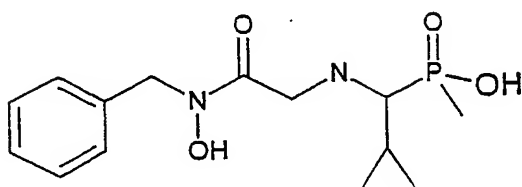
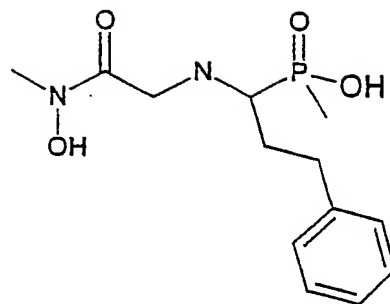
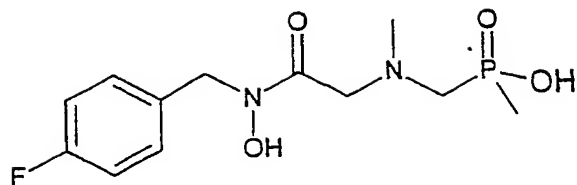




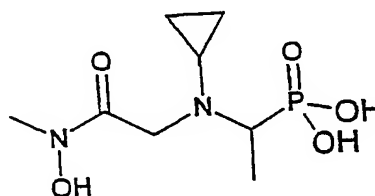
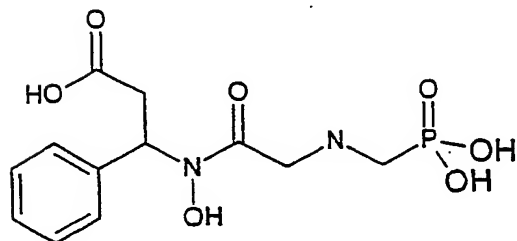
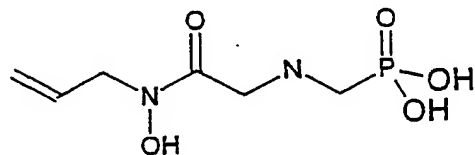
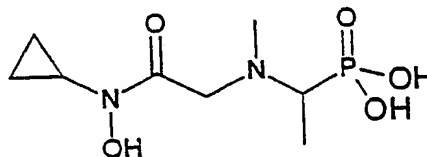
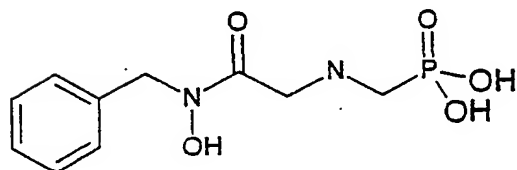
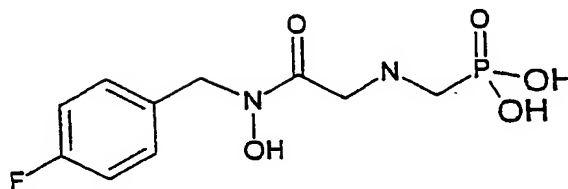
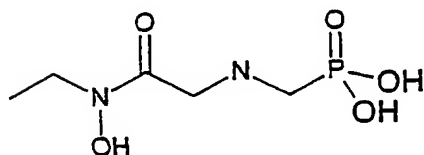
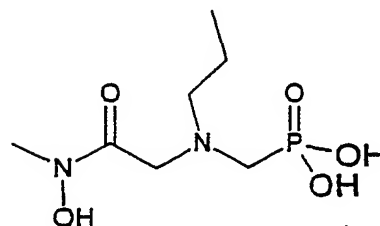
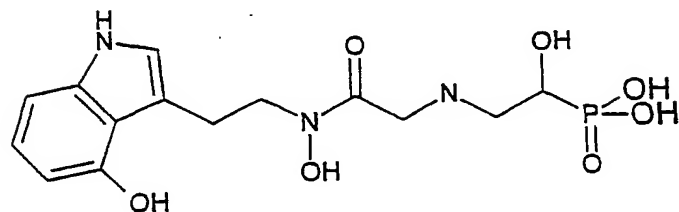
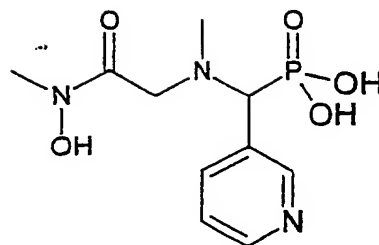
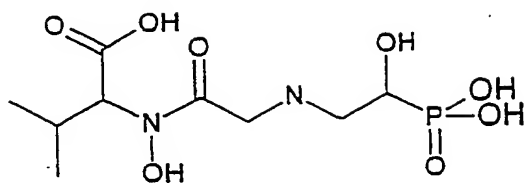


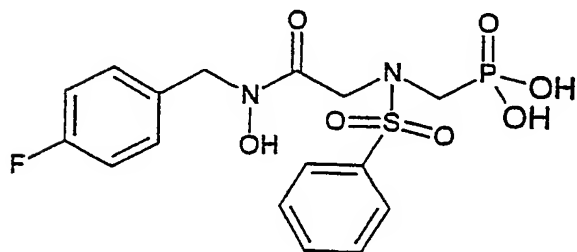
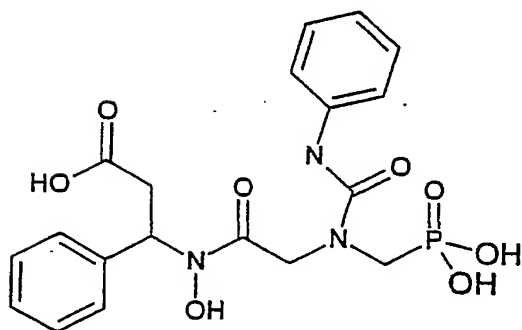
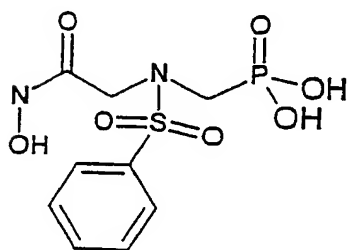
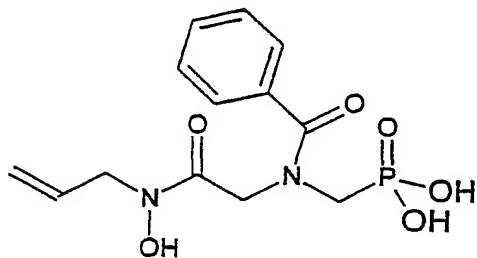
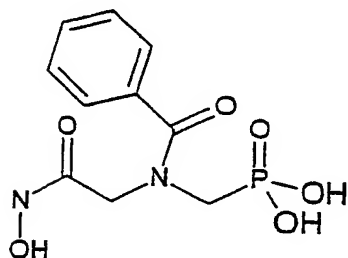
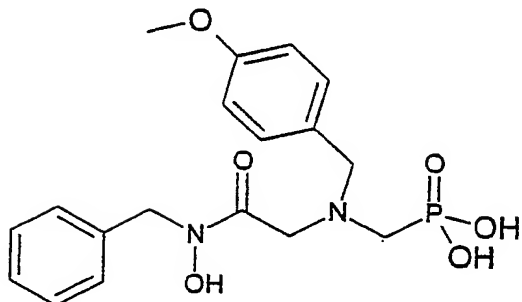
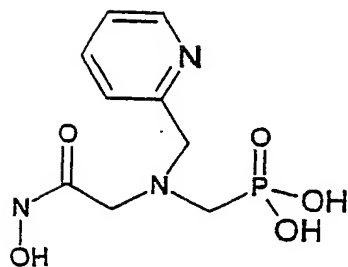
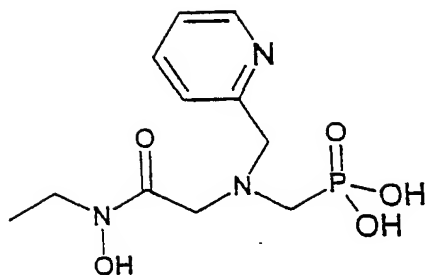
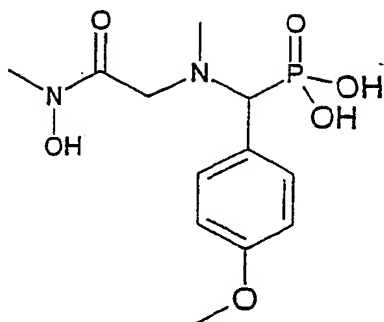


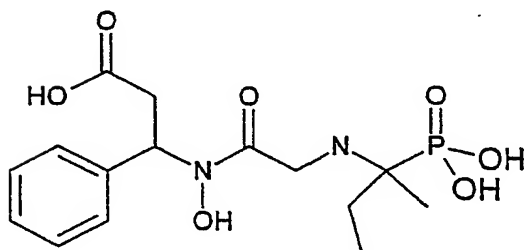
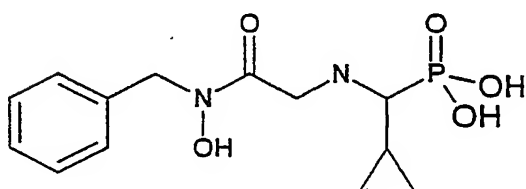
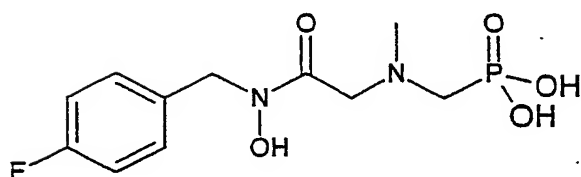
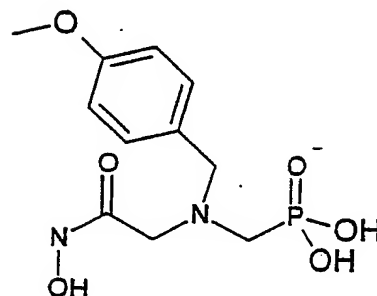
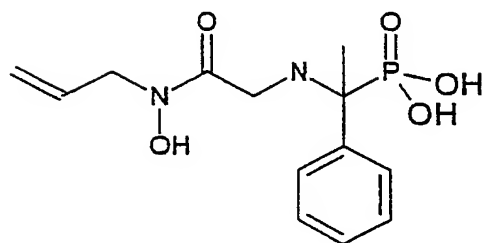
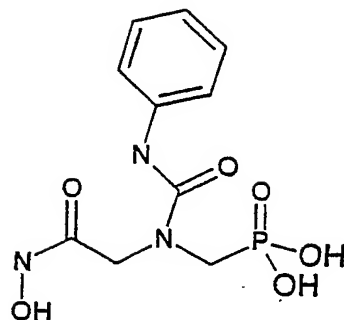
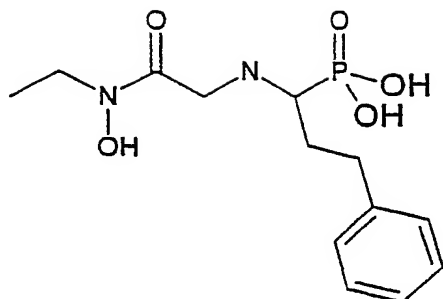




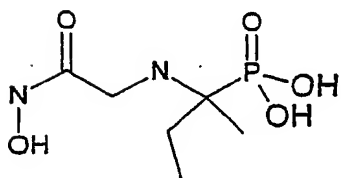
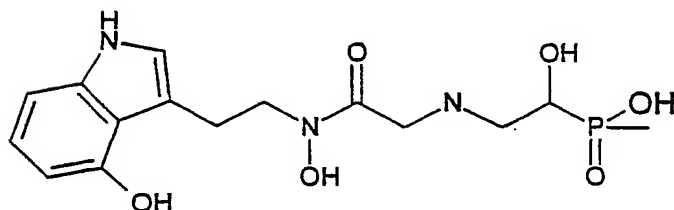
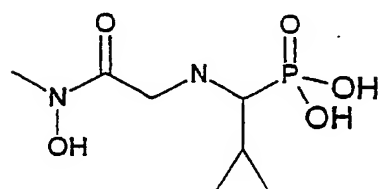
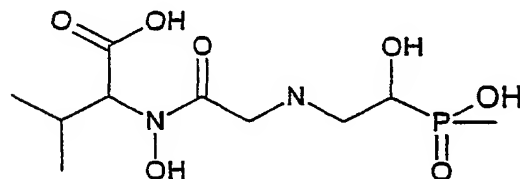
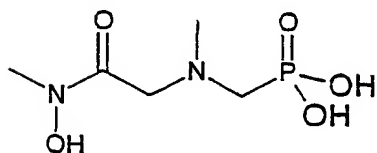
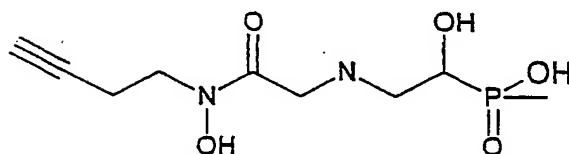
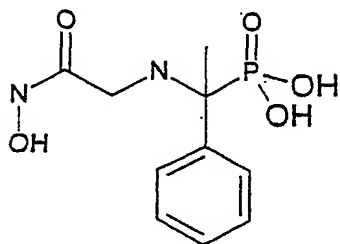
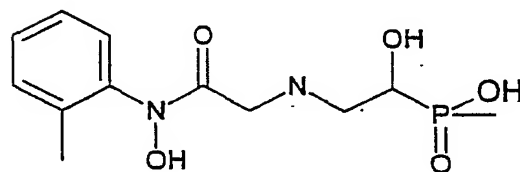
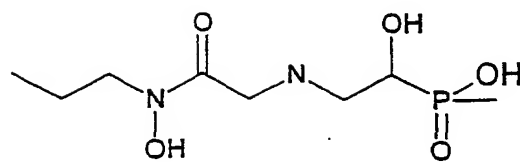
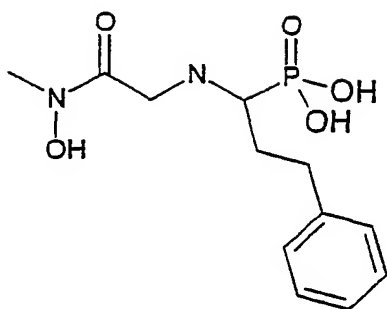








SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)



Die Verbindungen der Formel I haben eine herbizide Wirkung. Sie eignen sich z. B. zur selektiven Bekämpfung von Gräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Die Erfindung betrifft herbizide Wirkstoffe der Formel I, ihre Verwendung sowie ein Verfahren zur prä- und postemergenten Unkrautbekämpfung.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise als Mittel zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmittel eingesetzt und werden daher z. B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen wie z. B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d. h. den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltende Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z. B. Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel kommen in Frage: aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt z.B:

Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Parafine, Alkohol und Glycole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethyl- oder ethylentether, Ketone, starkpolare Lösungsmittel sowie gegebenenfalls expoxidierte Pflanzenöle oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z. B. Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaft können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie z. B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nichtsorptive Trägermaterialien z. B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sogenannte wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein. Häufig werden auch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglycoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glycolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest oder Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglycolethergruppen oder 10 bis 100 Propylenglycolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidprodukte an Polypropylenglycol, Ethylendiaminopolypropylenglycol und Alkylpolypropylenglycol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglycol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglycoleinheiten.

Ferner können auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quarternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als halogenide Methylsulfate vor.

Die Wirkstoffzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 95 %, insbesondere 0,1 bis 80 %, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99,9 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 % insbesondere 0,1 bis 25 % eines Tensides.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:  
(% = Gewichtsprozent).

#### Emulgierbare Konzentrate

Aktiver Wirkstoff: 1 bis 20 %, bevorzugt 5 bis 10 %

Oberflächenaktive Mittel: 5 bis 30 %, bevorzugt 10 bis 20 %

Flüssiges Trägermittel: 50 bis 94 %, bevorzugt 10 bis 85 %

#### Stäube

Aktiver Wirkstoff: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 1 %

Festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

#### Suspensionskonzentrat

Aktiver Wirkstoff: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser: 94 bis 25 %, vorzugsweise 90 bis 30 %

Oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

#### Benetzbare Pulver

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

Oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

Festes Trägermittel: 5 bis 95 %, vorzugsweise 10 bis 90 %

#### Granulate

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 30 %, vorzugsweise 3 bis 15 %

Festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001 % an Wirkstoff verdünnt werden. Die Aufwandsmengen betragen in der Regel 0,001 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,025 bis 5kg/ha.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Grundsätzlich weiß der Fachmann, welchen Syntheseweg er zur Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen zu wählen hat. Im folgenden werden beispielhaft einige Synthesewege für Verbindungen der Erfindung angegeben.

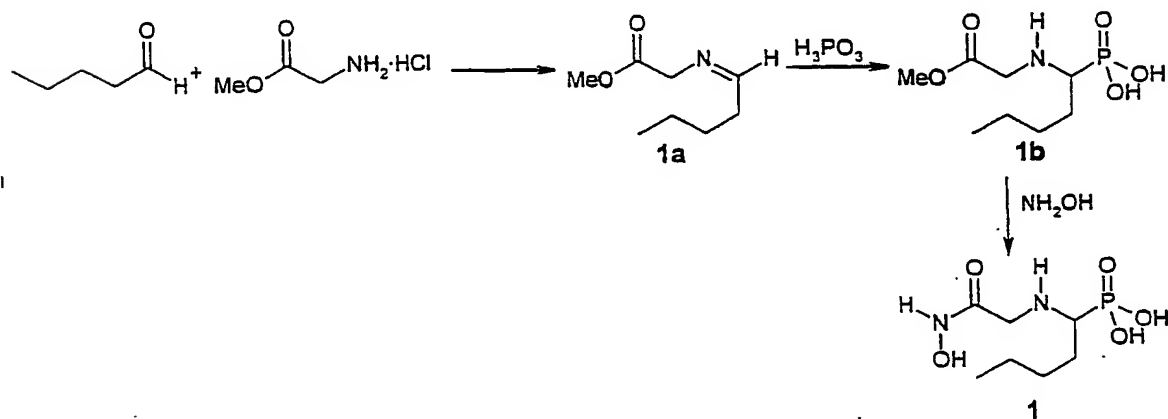
### Synthesebeispiele

Synthesewege für Verbindungen des Aussehens:



- |   |   |
|---|---|
| mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$                                   |   |
| und $\text{R}^4 = \text{n-Butyl}$   | 1 |
| mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , $\text{R}^3 = \text{Methyl}$ und             |   |
| $\text{R}^4 = \text{m-Pyridyl}$   | 2 |
| mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , $\text{R}^3 = \text{n-Butyl}$ und            |   |
| $\text{R}^4 = \text{Methyl}$  | 3 |
| mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ und                               |   |
| $\text{R}^4 = \text{Methyl, Ethyl}$   | 4 |
| mit $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}$ , $\text{R}^2 = \text{Methyl}$ und             |   |
| $\text{R}^4 = \text{Methyl}$  | 5 |
| mit $\text{R}^1 = \text{H}$ , $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Methyl}$    | 6 |
| mit $\text{R}^1 = \text{Methyl}$ , $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$    | 7 |
| mit $\text{R}^1 = \text{Isopropyl}$ , $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ | 8 |

### N-(1-Phosphono-pentyl)-glycinhydroxamat (1)



N-Pentyliden-glycinmethylester 1a

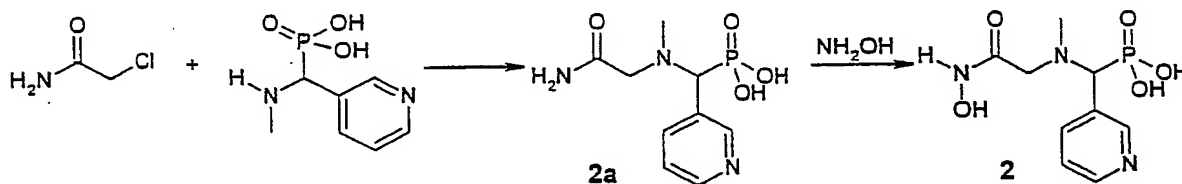
2,51 g (20 mmol) Glycinmethylester-hydrochlorid werden mit 2,42 g (24 mmol) Triethylamin sowie 2,58 g (30 mmol) frisch destilliertem Pentanal - und zum Lösen mit dem minimalen Volumen Wasser - versetzt. Man läßt 3 d im Dunkeln bei RT rühren, extrahiert mit Ether, wäscht die vereinten Extrakte mit Wasser und engt unter reduziertem Druck ein. Man erhält Imin 1a als bräunliches Öl in zufriedenstellender Ausbeute, welches ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt wird.

N-(1-Phosphono-pentyl)-glycinmethylester 1b

Eine Mischung aus 1,88 g (12 mmol) Imin 1a und 0,98 g (12 mmol) phosphoriger Säure werden auf 110 °C erhitzt. Nach 10 min bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C kühlt man auf 90 °C ab, gibt 10 ml 50%iges wäßriges Ethanol hinzu, wobei das Produkt 1b als weißer Feststoff in zufriedenstellender Ausbeute beim weiteren Abkühlen anfällt.

N-(1-Phosphono-pentyl)-glycinhydroxamat (1)

Die Umsetzung von 1,19 g (5 mmol) Phosphonsäure 1b mit 30 mmol freiem Hydroxylamin in 50 ml wäßrigem Methanol unter Zusatz von 3,8 ml (15 mmol) 4-M-NaOH-Lsg. liefert nach Rühren über Nacht, einengen am Rotationsverdampfer und reinigen an einer Anionentauschersäule Hydroxamsäure 1 als farblosen Feststoff in mäßiger Ausbeute.

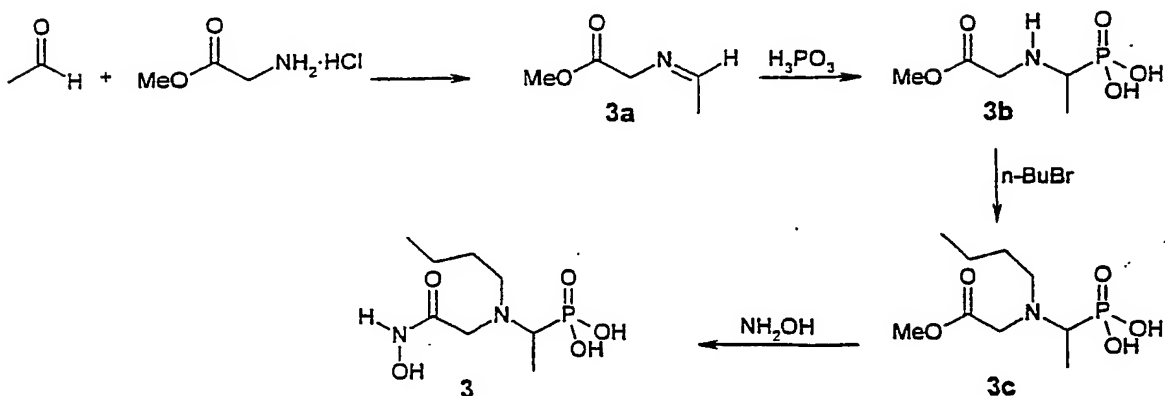
N-Methyl-N-[(3-pyridyl)-phosphonomethyl]-glycinhydroxamat (2)N-Methyl-N-[(3-pyridyl)-phosphonomethyl]-glycinamid 2a

2,02 g (10 mmol) 1-(N-Methylamino)-1-(3-pyridyl)-methylphosphonsäure (nach B.Boduszek, J.S.Wieczorek, *J. prakt. Chemie* 328, 627 (1986)) werden mit 0,84 g (10 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 30 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 0,94 g (10 mmol) 2-Chloracetamid läßt man über Nacht rühren und erhitzt die Suspension anschließend 1 h unter Rückfluß. Die entstehende nahezu klare Lösung wird heiß filtriert. Das Filtrat wird unter reduziertem Druck eingeeengt, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit halbkonz. wäßriger HCl ein pH von 4-5 eingestellt. Das Säureamid 2a wird mit Aceton aus der Lösung heraus gefällt und ohne Reinigungsschritt weiter umgesetzt.

N-Methyl-N-[(3-pyridyl)-phosphonomethyl]-glycinhydroxamat (2)

0.50 g des Rohproduktes 2a werden mit 0.15 g (2,2 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 5 ml Wasser gelöst. Nach 5 d bei RT wird mit Wasser verdünnt und das Produkt 2 in schlechter Ausbeute am Anionentauscher gereinigt.



N-Butyl-N-(1-phosphono-ethyl)-glycinhydroxamat (3)N-Ethyliden-glycinmethylester 3a

Umsetzung von 6,28 g (50 mmol) Glycinmethylester-hydrochlorid mit 3,30 g (75 mmol) Acetaldehyd analog zu Imin 1a liefert das Rohimin 3a in guter Ausbeute.

N-(1-Phosphono-ethyl)-glycinmethylester 3b

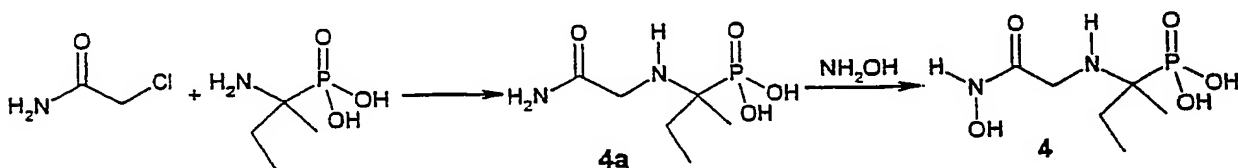
Umsetzung von 4,37 g (38 mmol) Rohimin 3a mit 3,12 g (38 mmol) phosphoriger Säure analog zu Verbindung 1b liefert die Aminomethanphosphonsäure 3b als fast farblosen Feststoff in mittlerer Ausbeute.

N-Butyl-N-(1-phosphono-ethyl)-glycinmethylester 3c

3,94 g (20 mmol) 3b werden analog zu Verbindung 6c mit 2,74 g (20 mmol) n-Butylbromid umgesetzt. Als Produkt fällt 3c als Gemisch des Methyl- und Butyl-esters in Form eines gelblichen Pulvers in geringer Ausbeute an.

N-Butyl-N-(1-phosphono-ethyl)-glycinhydroxamat (3)

Eine Suspension von 0,40 g (1,5 mmol) 3c in 15 ml absolutiertem Methanol wird mit 8,0 mmol freiem Hydroxylamin in Methanol und 0,10 g (4,5 mmol) Natrium in 20 ml abs. Methanol versetzt. Nach Rühren über Nacht bei RT engt man ein und wäscht den halbfesten Rückstand mehrmals mit Aceton. Nach Aufnehmen des jetzt festen Rückstands in 5 ml Wasser stellt man mit halbkonz. HCl einen pH-Wert von 5 bis 6 ein und fällen das Produkt durch Zugabe von Aceton. Hydroxamsäure 3 wird als farbloser Feststoff in mäßiger Ausbeute erhalten.

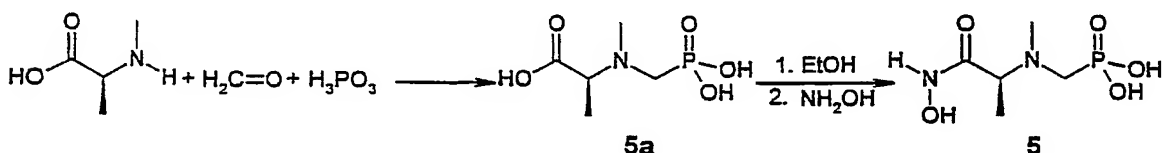
N-(1-Phosphono-1-methylpropyl)-L-alaninhydroxamat (4)

N-(1-Phosphono-1-methylpropyl)-L-alaninamid 4a

1,53 g (10 mmol) 1-Amino-1-methyl-propylphosphonsäure (nach M.Soroka, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 331) werden mit 0,98 g (10 mmol) Chloracetamid zu N-(1-Phosphono-1-methylpropyl)-alaninamid **4a** umgesetzt. Nach Fällung aus Wasser/Aceton wird **4a** durch Umkristallisieren aus Wasser/Aceton in guter Ausbeute rein erhalten.

N-(1-Phosphono-1-methyl-propyl)-L-alaninhydroxamat (4)

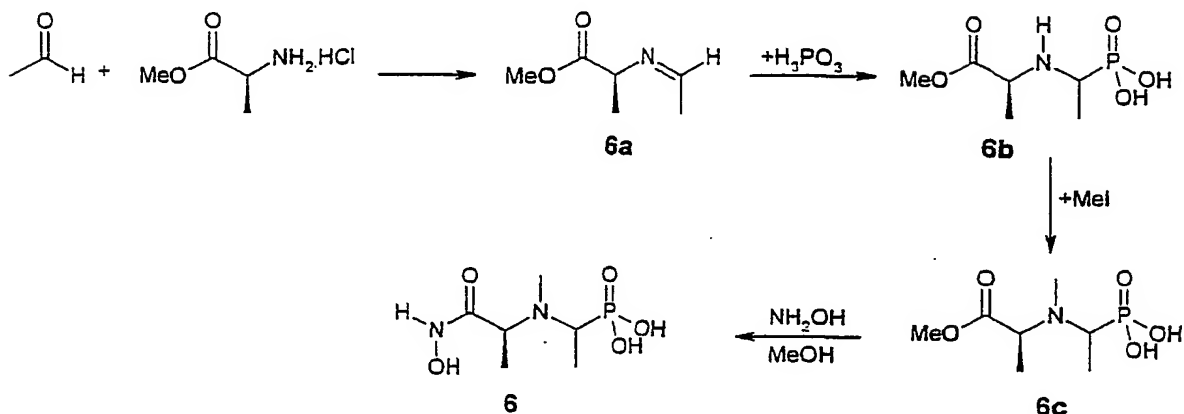
1,57 g (7.5 mmol) **4a** werden mit 0,52 g (7.5 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst. Nach 7 d bei RT wird mit Wasser verdünnt und das Produkt **4** am Anionenaustauscher gereinigt. Man erhält N-(1-Phosphono-1-methylpropyl)-L-alaninhydroxamat **4** in mäßiger Ausbeute als schwach-gelben Feststoff.

N-Methyl-N-phosphonomethyl-L-alaninhydroxamat (5)N-Methyl-N-phosphonomethyl-L-alanin 5a

1,03 g (10 mmol) N-Methyl-L-alanin werden in 10 ml Wasser mit 2,46 g (30 mmol) phosphoriger Säure und 10 ml konz. HCl zum Rückfluß erhitzt. Binnen 15 min werden 15 ml 37%ige Formalin-Lsg. zugetropft und eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fallen Kristalle aus, die filtriert und mit Isopropanol gewaschen werden. Umkristallisieren aus Wasser/Isopropanol liefert farblose Kristalle von **5a** in mittlerer Ausbeute.

N-Methyl-N-phosphonomethyl-L-alaninhydroxamat (5)

1,18 g (6 mmol) **5a** werden in 50 ml absolutiertem Ethanol mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure suspendiert. Nach 5-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung unter reduziertem Druck eingeeengt, der ölige Rückstand in 25 ml absolutem Methanol gelöst und eine Lösung von 30 mmol Hydroxylamin in Methanol dazu getropft [aus 2,08 g (30 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriummethanolat in äquimolarer Menge]. Zu der resultierenden Suspension gibt man 0,41 g (18 mmol) Natrium in Methanol. Nach Rühren über Nacht zieht man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck ab, nimmt in Wasser auf und trennt das Produkt **5** in mäßiger Ausbeute an einem Anionenaustauscher von anderen Salzen ab.

**N-Methyl-N-(1-phosphono-ethyl)-L-alaninhydroxamat (6)****N-Ethyliden-L-alaninmethylester 6a**

Die Umsetzung von 6,98 g (50 mmol) L-Alaninmethylester mit 3,30g (75 mmol) Acetaldehyd nach Vorschrift für Verbindung 1a liefert das Rohimin 6a in guter Ausbeute.

**N-(1-Phosphonoethyl)-L-alaninmethylester 6b**

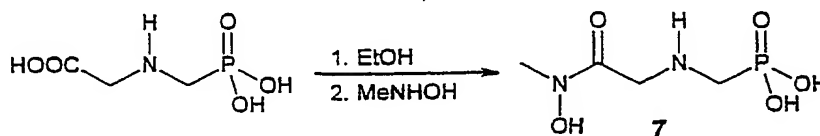
Die Umsetzung von 4,51 g (35 mmol) Rohimin 6a mit 2,87 g (35 mmol) phosphoriger Säure nach der Vorschrift für 1a liefert die Aminomethanphosphonsäure 1b als farblosen Feststoff in mittlerer Ausbeute.

**N-Methyl-N-(1-phosphono-ethyl)-L-alaninmethylester 6c**

3,17 g (15 mmol) 6b werden in 50 ml peroxidfreiem THF suspendiert. Diese Suspension wird nacheinander versetzt mit 5,0 g wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 Tropfen 18-Krone-6, 0,5 g Bu<sub>4</sub>NI und 2,18 g (15 mmol) MeI. Nach Rühren über Nacht bei 30°C kühlt man auf 0°C ab und filtriert. Der Filtrerrückstand wird in Wasser aufgenommen. Auf Zusatz von Aceton fällt das Produkt aus. 6c wird als gelblicher Feststoff in mäßiger Ausbeute erhalten.

**N-Methyl-N-(1-phosphono-ethyl)-L-alaninhydroxamat (6)**

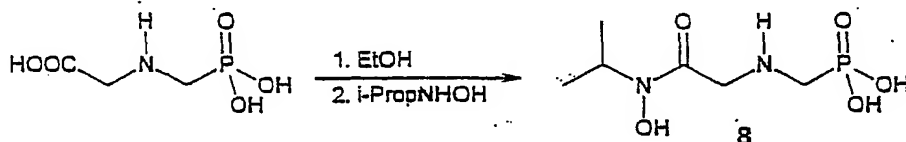
Eine Lösung von 0,90 g (4 mmol) 6c in 15 ml Wasser wird mit einer methanolischen Lösung von 20 mmol freiem Hydroxylamin und mit 3,0 ml (12 mmol) 4-M-NaOH versetzt. Nach 1 h wird das Hydroxamat 6 als fast farbloser Feststoff in mittlerer Ausbeute durch Reinigung am Anionenaustauscher isoliert.

**(N-Phosphonomethylglycin)-N-methylhydroxamat (7)**

1,50 g (8,8 mmol) N-Phosphonomethylglycin wird in 80 ml absolutem Ethanol unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen setzt man 10 Äquivalente einer äquimolaren Mischung aus N-Methylhydroxylaminhydrochlorid und NaOH in Wasser zu, rührt 20 min und stellt den pH dann auf 13 ein. Der entstandene Nieder-

schlag wird gesammelt, in Wasser gelöst, mit HClpH 8 eingestellt und über eine Anionenaustauschersäule gereinigt. Man erhält das gewünschte Hydroxamat 7 in mittlerer Ausbeute.

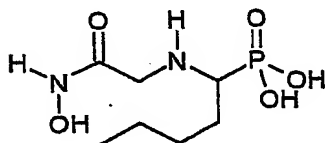
**(N-Phosphonomethylglycin)-N-isopropylhydroxamat (8)**



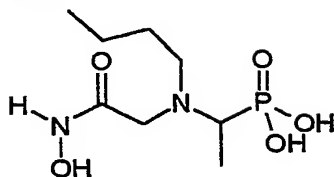
Die Darstellung der Verbindung 8 erfolgt analog zu der Herstellung von Verbindung 7 durch Umsetzung von N-Phosphono-methylglycin mit N-Isopropylhydroxylaminhydrochlorid. Die Verbindung 8 wird nur in geringer Ausbeute erhalten.

Im folgenden wird ferner die herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen beschrieben:

**Stoff : 1**



Hydro Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum		
4000	20 %	40 %	80 %	0 %		
Erde Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	0 %	20 %	30 %	0 %	0 %	0 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	0 %	0 %	0 %	50 %	0 %	
Erde Nachauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	80 %	40 %	70 %	80 %	0 %	95 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	40 %	30 %	80 %	90 %	60 %	

**Stoff : 2****Hydro-Vorauflauf**

Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum
4000	30 %	30 %	40 %	30 %

**Erde Vorauflauf**

Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	30 %	40 %	30 %	30 %	0 %	0 %

**Gramm/Hektar**

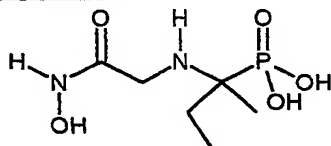
	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aparine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium
2000	0 %	20 %	0 %	30 %	0 %

**Erde Nachauflauf**

Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	70 %	50 %	80 %	80 %	0 %	90 %

**Gramm/Hektar**

	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aparine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium
2000	50 %	50 %	70 %	70 %	90 %

**Stoff : 3****Hydro Vorauflauf**

Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum
4000	30 %	30 %	40 %	30 %

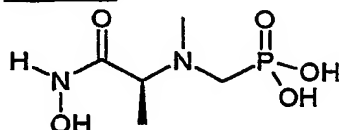
**Erde Vorauflauf**

Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	30 %	40 %	30 %	30 %	0 %	0 %

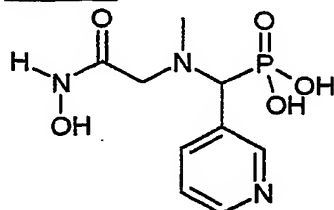
**Gramm/Hektar**

	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aparine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium
2000	0 %	20 %	0 %	30 %	0 %

Erde Nachauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	70 %	50 %	80 %	80 %	0 %	90 %
Erde Voraufbau						
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aparine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	50 %	50 %	70 %	70 %	90 %	

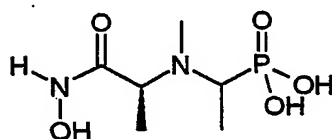
**Stoff : 4**

Hydro Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum		
4000	40 %	50 %	50 %	0 %		
Erde Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	0 %	70 %	40 %	0 %	0 %	0 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	0 %	0 %	0 %	30 %	0 %	
Erde Nachauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	70 %	60 %	60 %	80 %	0 %	70 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	60 %	70 %	60 %	70 %	60 %	

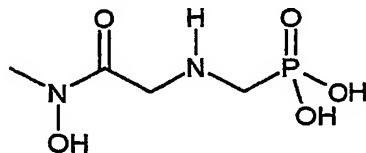
**Stoff : 5**

Hydro Voraufbau				
Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum
4000	30 %	30 %	70 %	30 %

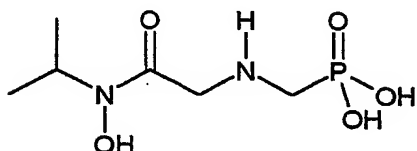
<b>Erde Voraufbau</b>						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	30 %	50 %	30 %	70 %	0 %	0 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	0 %	20 %	0 %	70 %	0 %	
<b>Erde Nachaufbau</b>						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	70 %	50 %	70 %	70 %	0 %	90 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	50 %	40 %	70 %	80 %	90 %	

**Stoff : 6**

Hydro Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum		
4000	40 %	60 %	50 %	0 %		
Erde Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	0 %	60 %	30 %	0 %	0 %	0 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	0 %	0 %	0 %	30 %	0 %	
Erde Nachauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
2000	70 %	60 %	60 %	70 %	0 %	70 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
2000	60 %	60 %	60 %	80 %	60 %	

**Stoff : 7**

Hydro Voraufauf						
Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum		
1000	40 %	30 %	0%	0 %		
Erde Voraufauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
500	0 %	30 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
500	0 %	0 %	0 %	60 %	0 %	
Erde Nachaufauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
500	70 %	50 %	60 %	70 %	0 %	90 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
500	50 %	0 %	60 %	80 %	50 %	

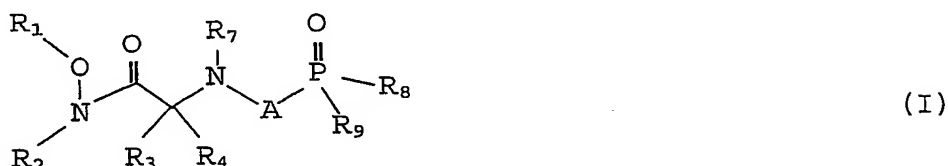
**Stoff : 8**

Hydro Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Reis	Lepidium	Echinochloa	Solanum		
1000	40 %	50 %	70%	0 %		
Erde Vorauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
500	0 %	40 %	40 %	0 %	0 %	0 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
500	0 %	0 %	0 %	50 %	0 %	
Erde Nachauflauf						
Gramm/Hektar	Zea mays	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Cyperus esculentus	Setaria viridis
500	80 %	50 %	60 %	50 %	0 %	95 %
Gramm/Hektar	Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	Galium aperine	Sinapis arvensis	Xanthium strumarium	
500	40 %	0 %	60 %	95 %	60 %	



Patentansprüche

## 1. Phosphororganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



in der A aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $-\text{CR}_5\text{R}_6-$ ,  $-\text{CR}_5\text{R}_6\text{CH}(\text{OH})-$ ,  $-\text{CR}_5\text{R}_6\text{CO}-$  und  $-\text{COCR}_5\text{R}_6-$  besteht,

in der  $\text{R}_1$  aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest, einem Metall der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten, besteht in der  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-

heterocyclischem Rest und Benzolsulfonyl besteht, und wobei, wenn A für  $-\text{CH}_2-$  steht, mindestens ein Rest aus  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_7$  aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest und Benzolsulfonyl besteht,

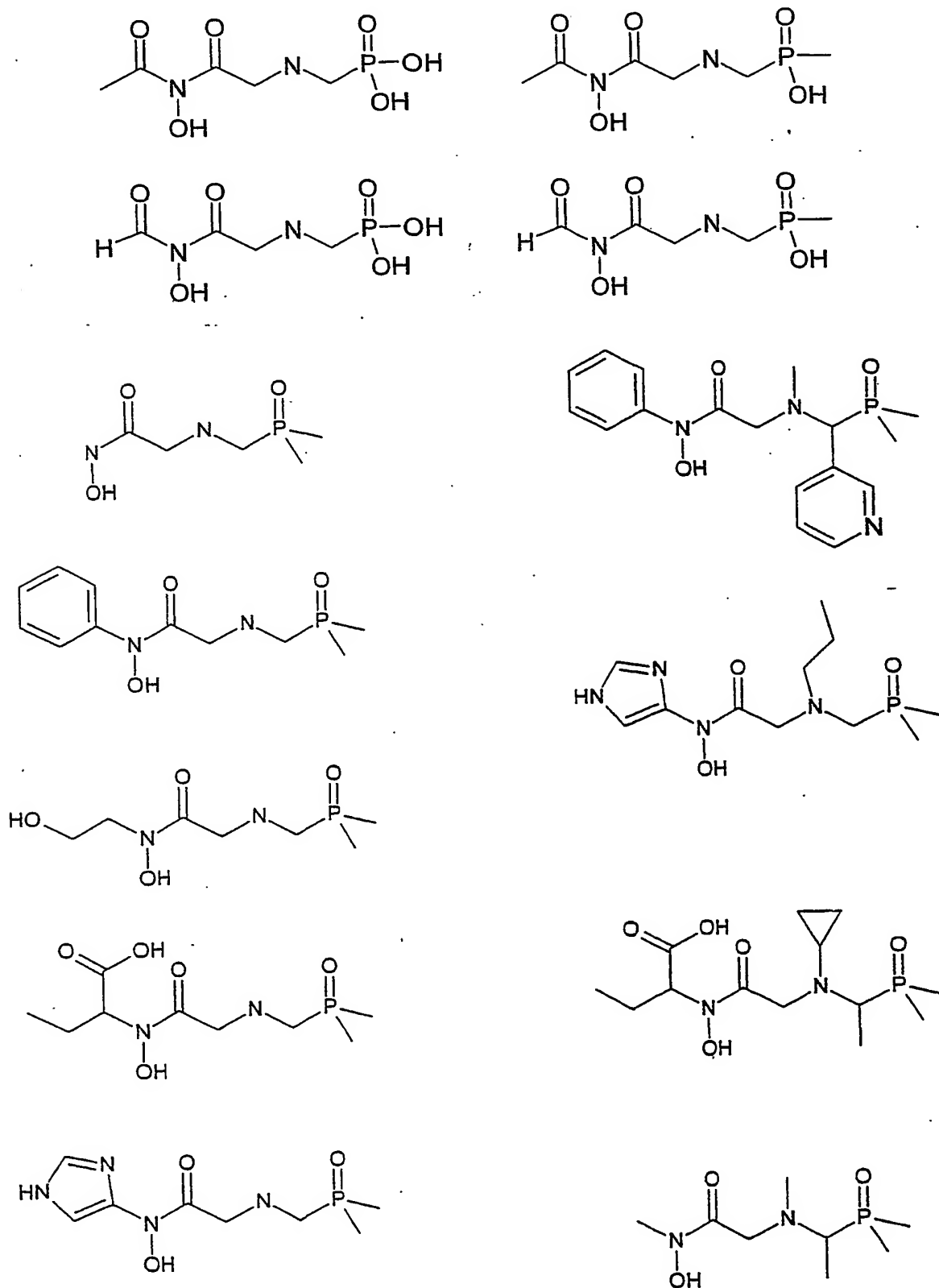
in der  $R_8$  und  $R_9$  gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest,  $OX_3$  oder  $OX_4$  besteht,

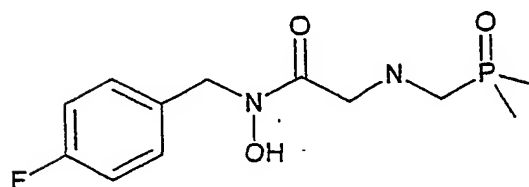
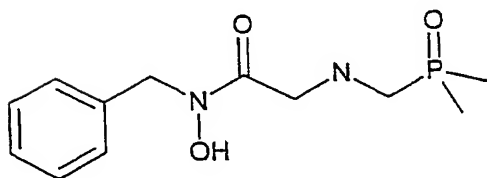
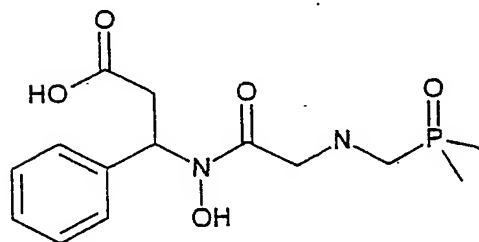
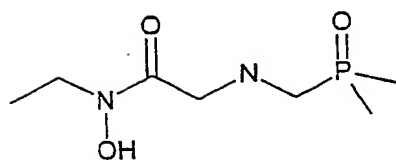
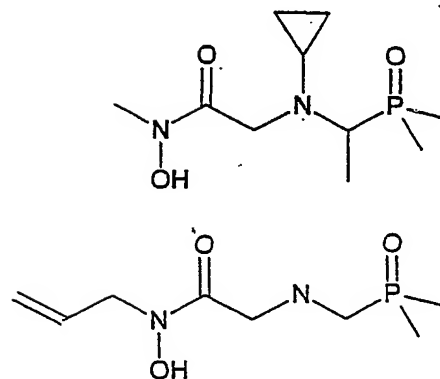
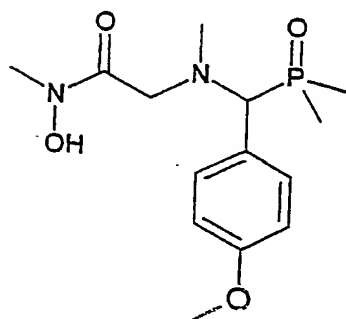
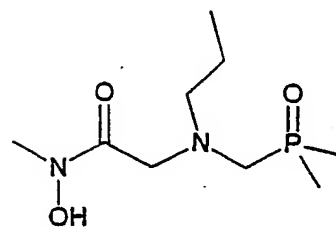
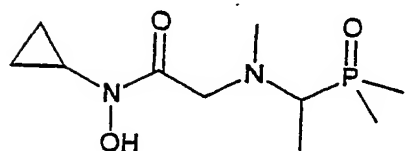
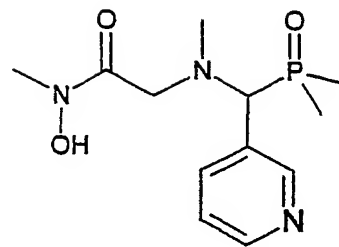
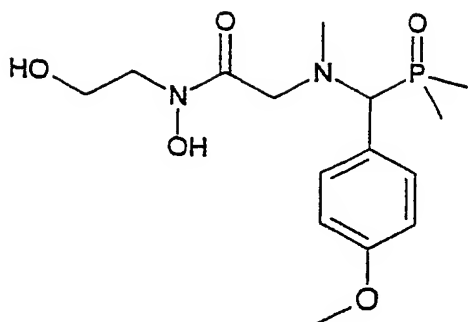
wobei  $X_8$  oder  $X_9$  gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkenyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkynyl, substituiertem und unsubstituiertem Aryl, substituiertem und unsubstituiertem Acyl, substituiertem und unsubstituiertem Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-Cycloalkyl, substituiertem und unsubstituiertem Aralkyl, substituiertem und unsubstituiertem heterocyclischen Rest, substituiertem und unsubstituiertem Alkyl-heterocyclischem Rest, einem Metall der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten, besteht,

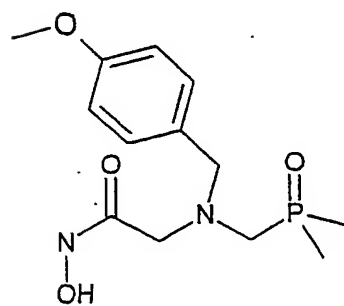
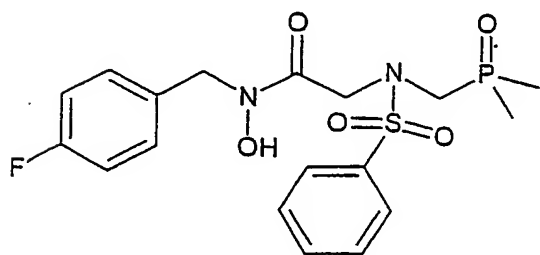
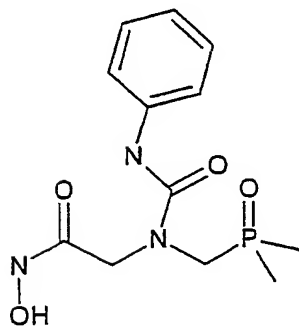
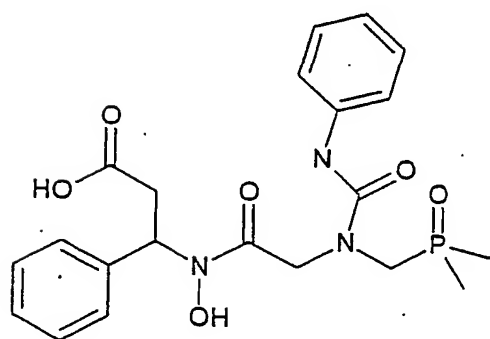
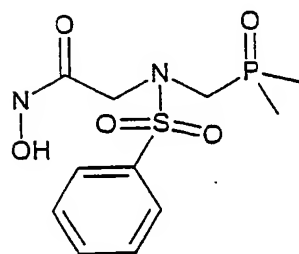
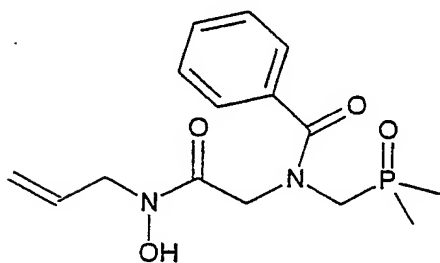
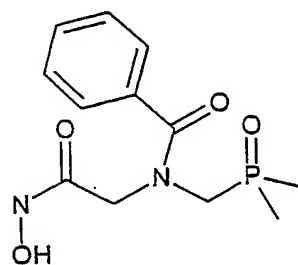
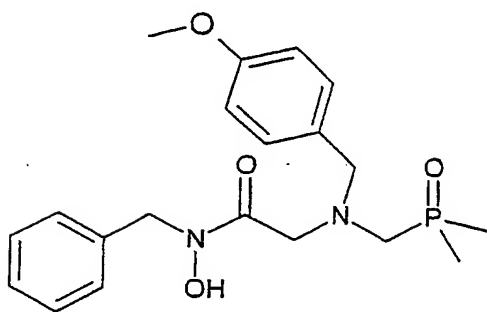
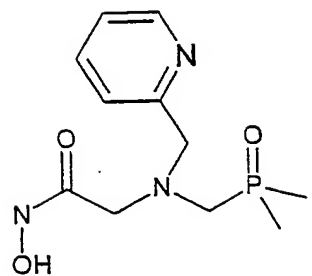
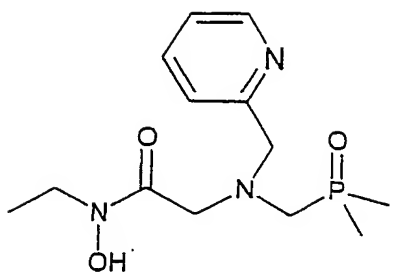
wobei sämtliche Gruppen mit Phenylgruppen, Hydroxy-, Oxo-, Halogen-,  $CN-$ ,  $(C_{0-9})(C_{0-9})$ -Amino-,  $C_{1-9}$ -Alkyl-,  $C_{1-9}$ -Alkoxygruppen und die cyclischen Reste auch mit Nitrogruppen und  $R_2$  auch mit einer Carboxygruppe substituiert sein können, und deren Salze, Ester und Amide und Salze der Ester.

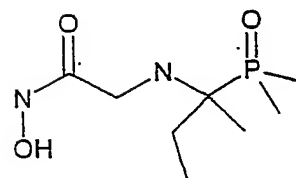
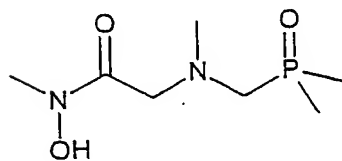
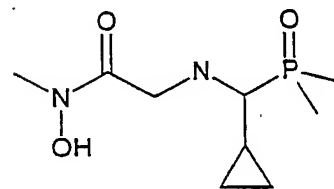
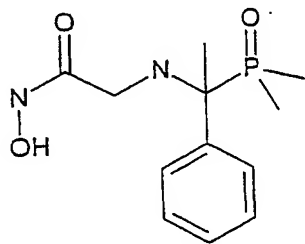
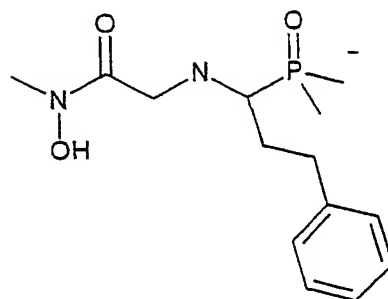
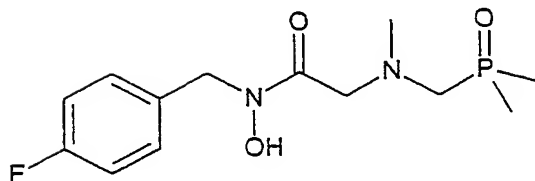
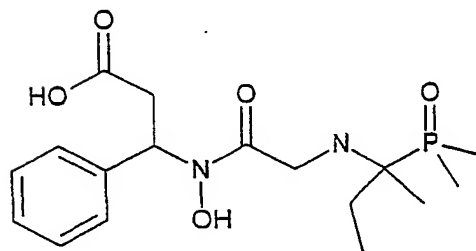
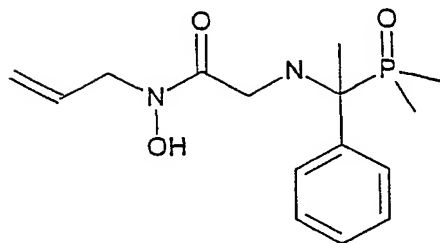
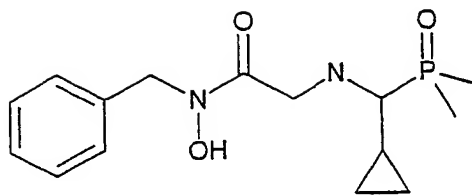
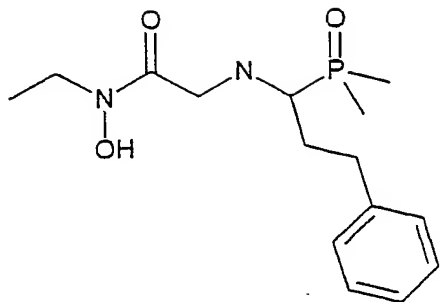
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, einem Metall der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Na, K, Ca, Mg, Al, Cu sowie Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten, besteht.
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_8$  und  $R_9$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl,  $OX_8$  und  $OX_9$  besteht.
4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $OX_8$  und  $OX_9$  aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Na, K, Ca, Mg, Al, Cu sowie Ammonium, substituiertem Ammonium und Ammoniumverbindungen, die sich von Ethylendiamin oder Aminosäuren ableiten, besteht.

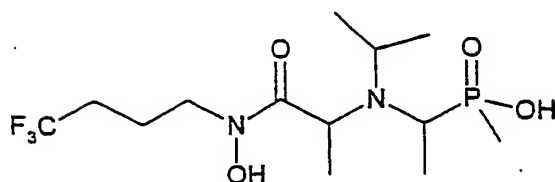
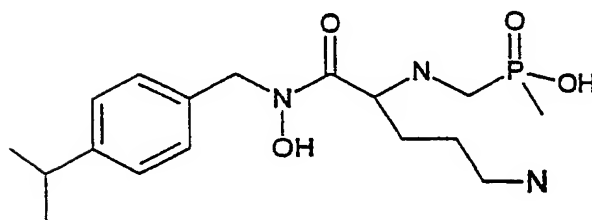
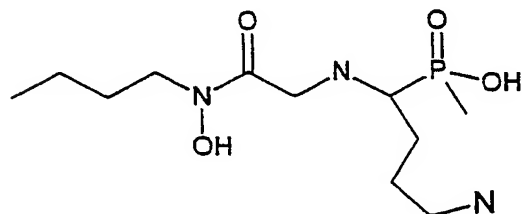
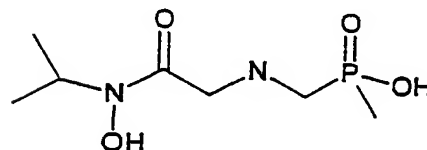
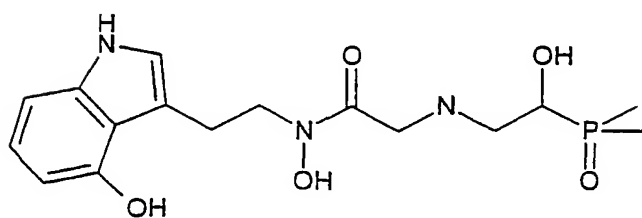
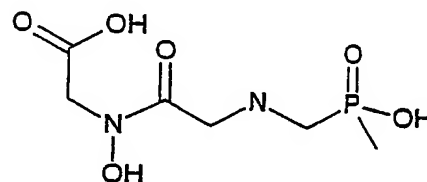
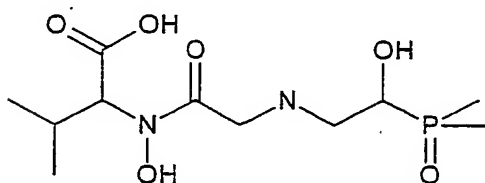
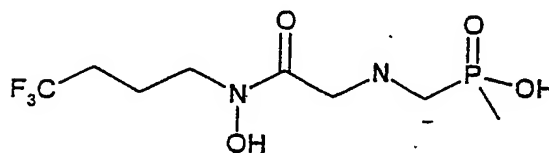
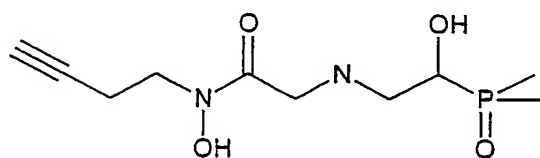
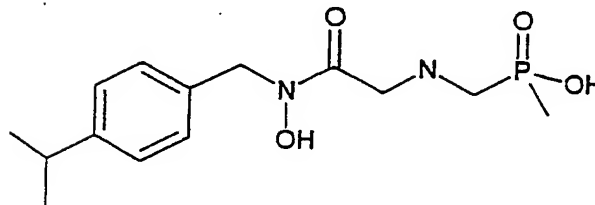
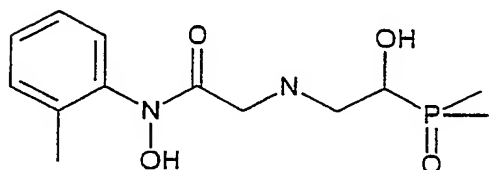
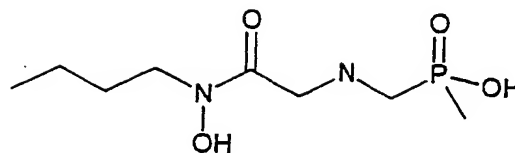
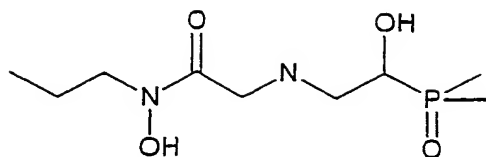
5. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus

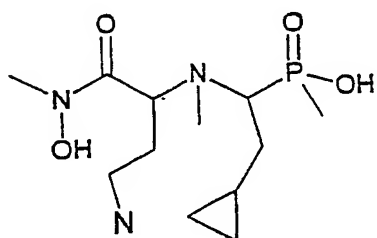
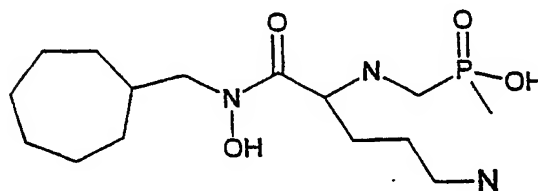
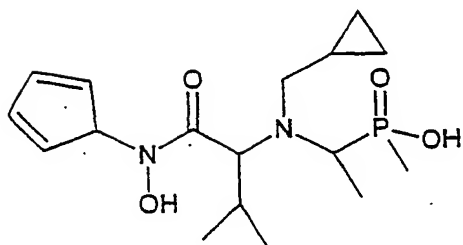
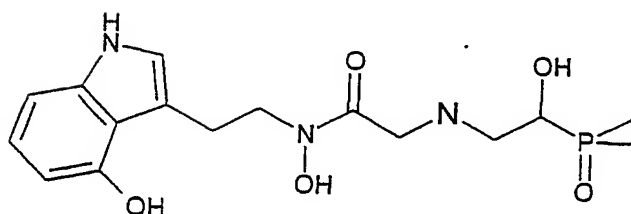
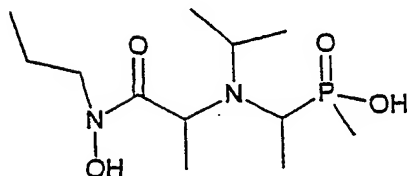
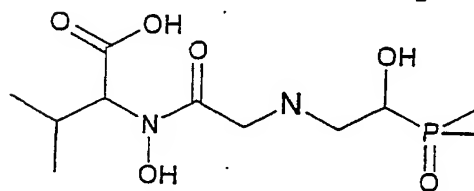
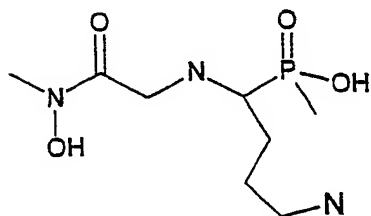
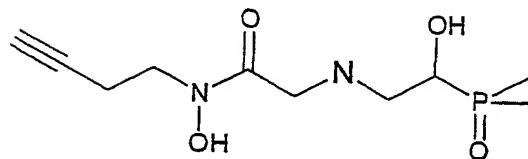
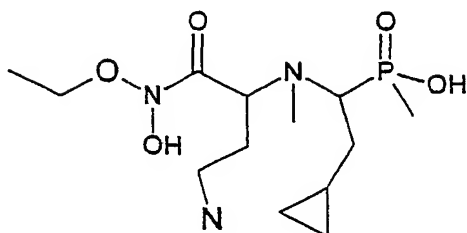
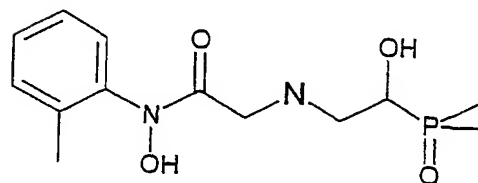
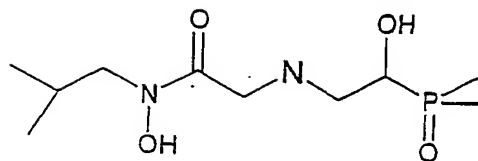
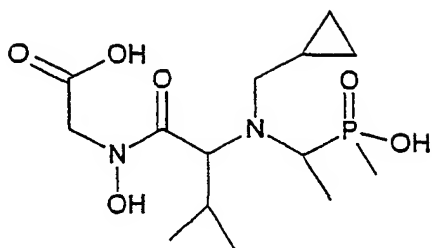




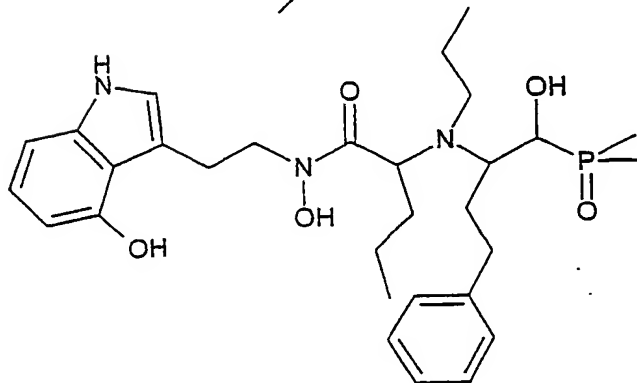
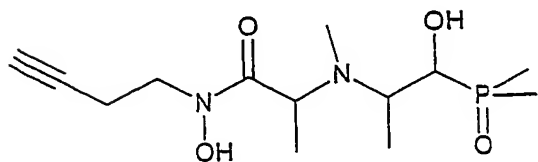
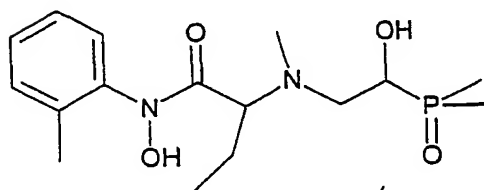
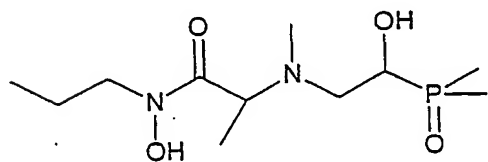
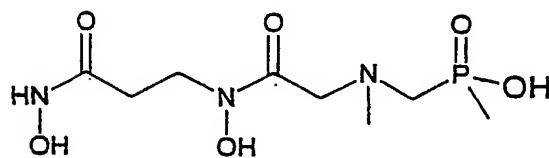
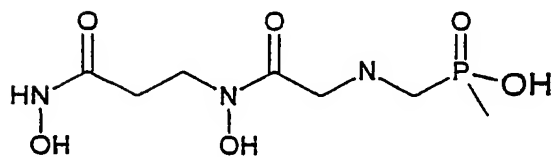
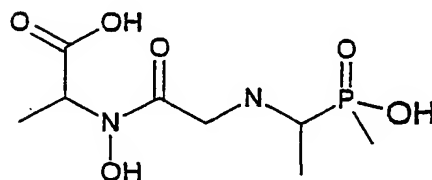
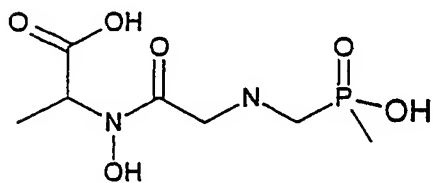
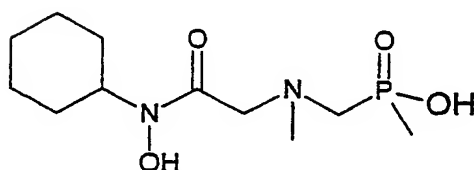
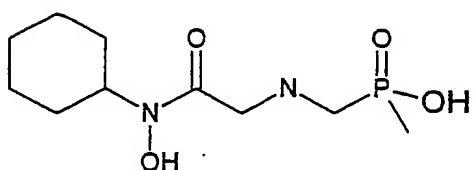
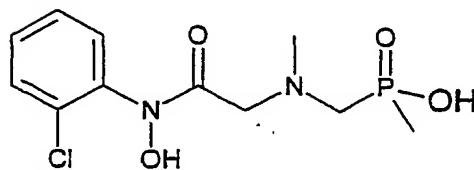
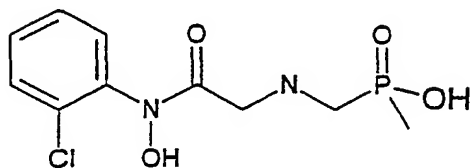
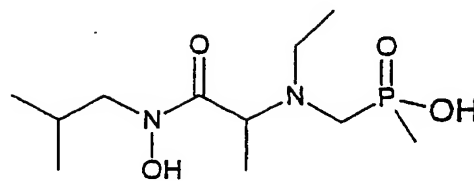
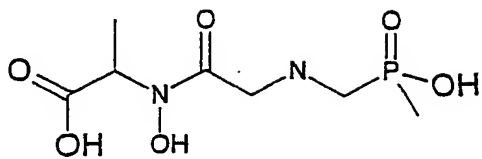


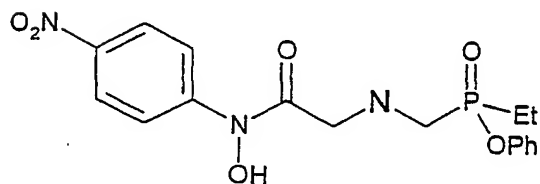
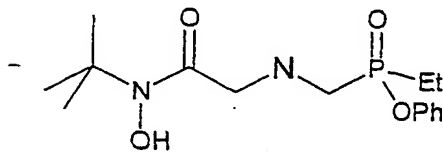
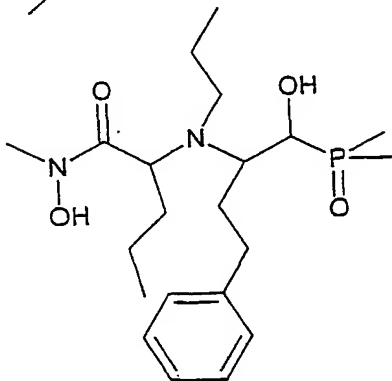
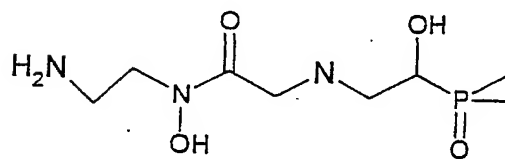
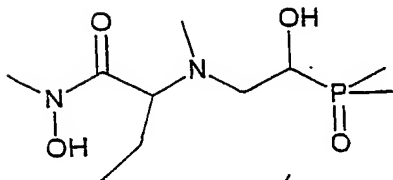
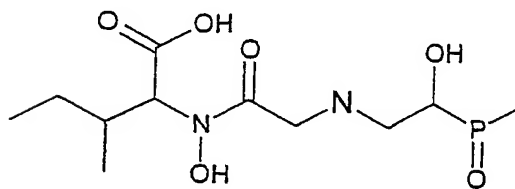
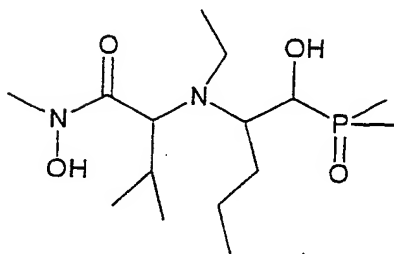
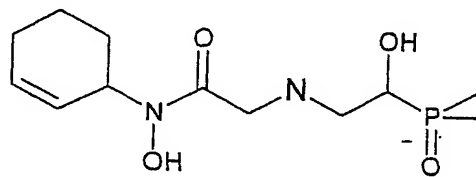
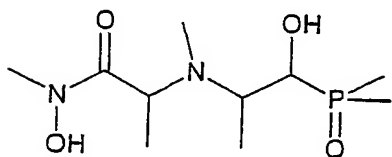
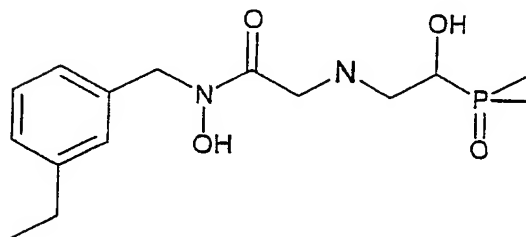
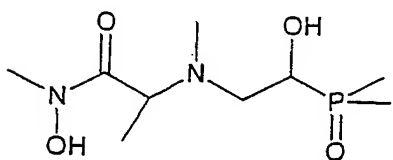
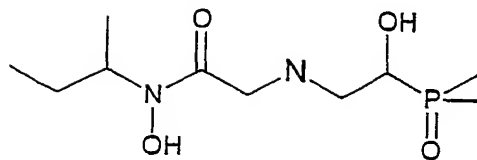
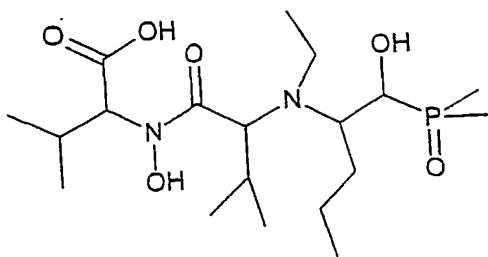


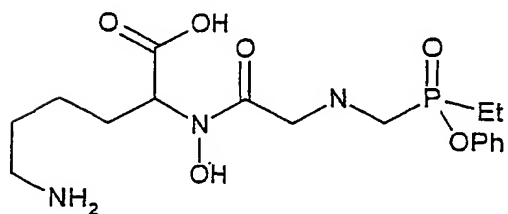
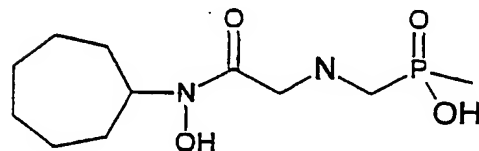
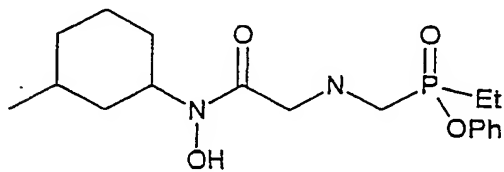
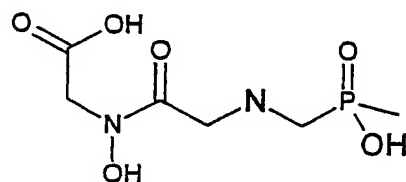
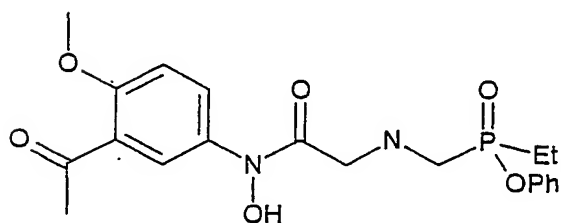
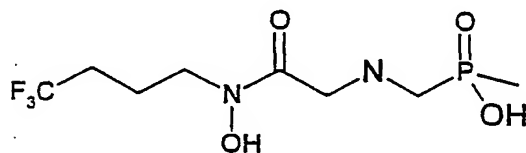
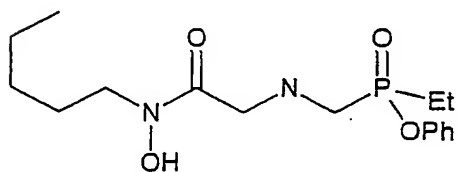
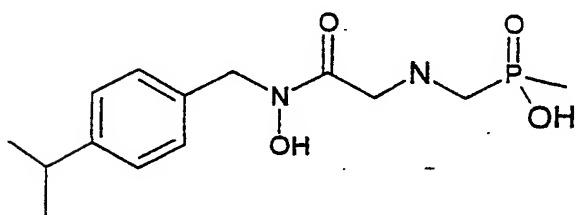
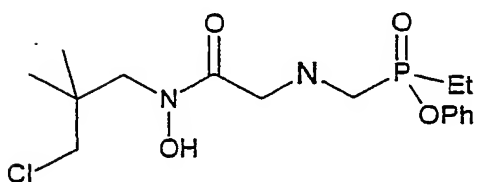
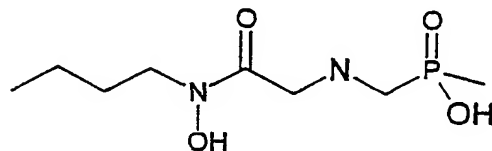
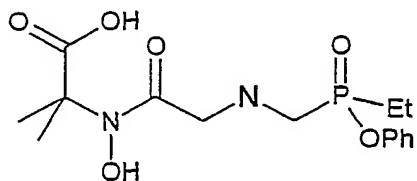
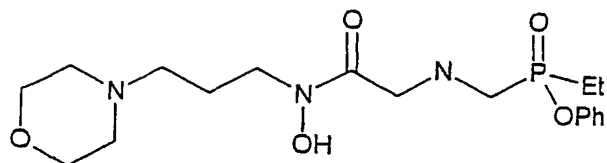
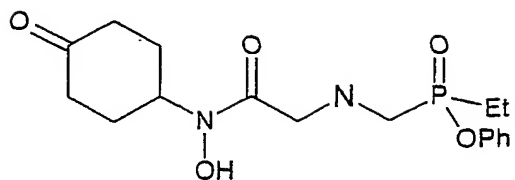


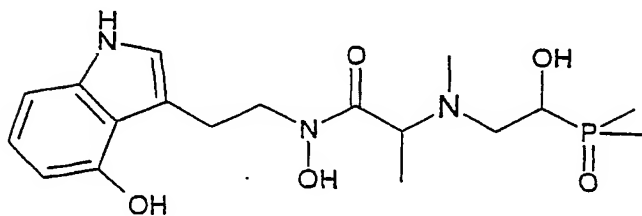
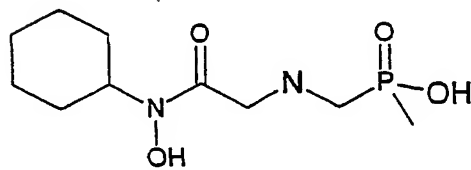
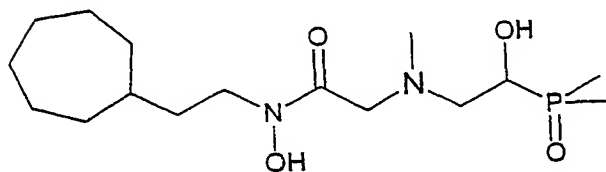
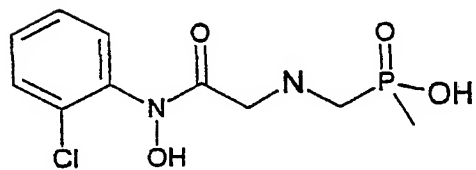
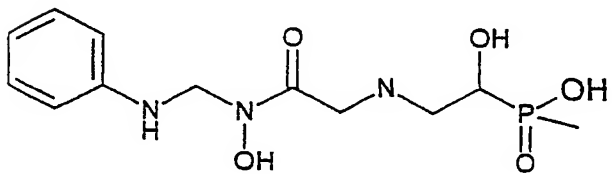
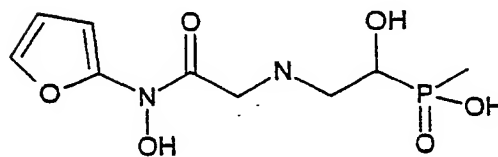
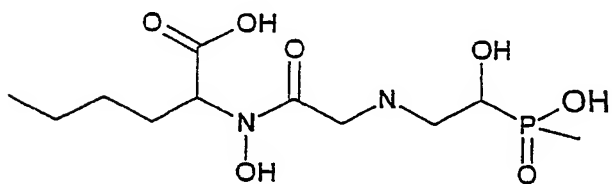
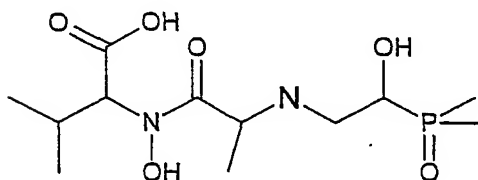
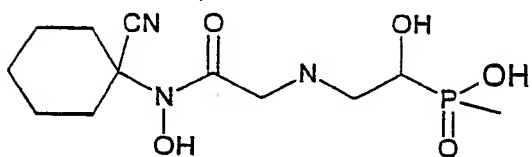
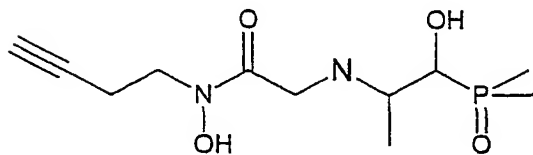
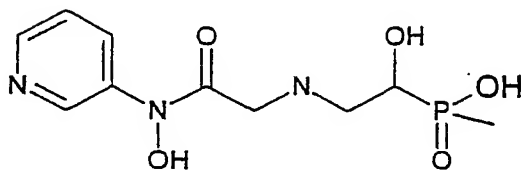
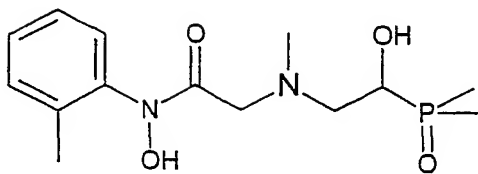
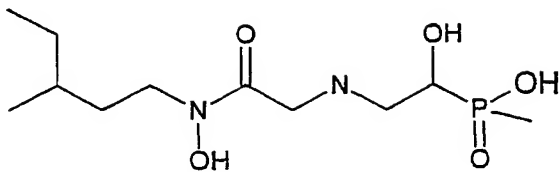


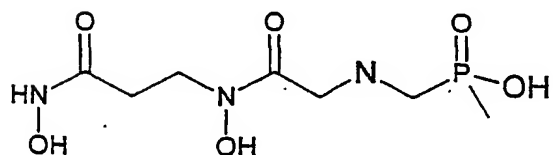
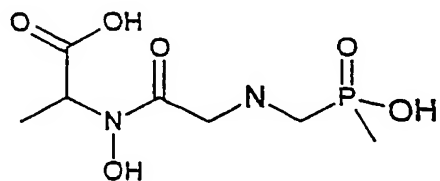
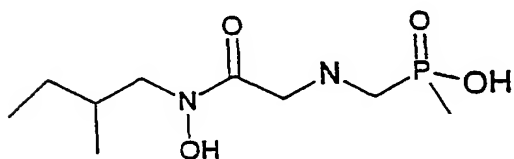
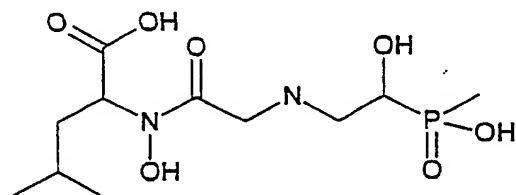
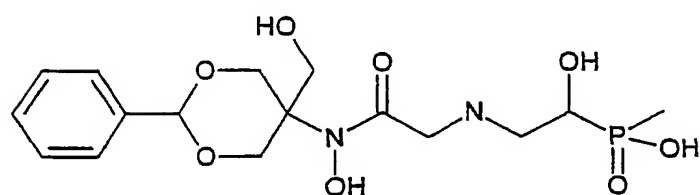
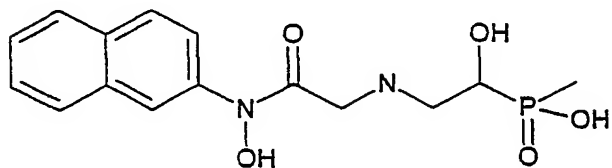
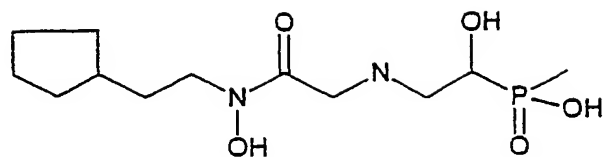


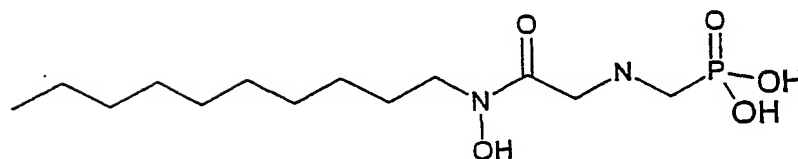
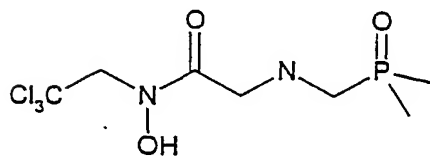
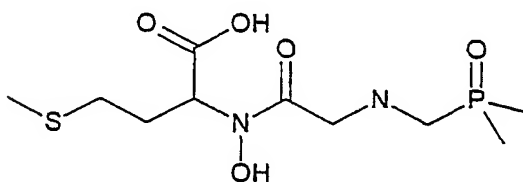
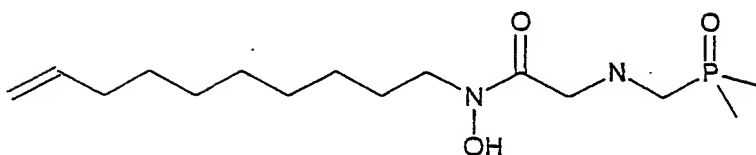
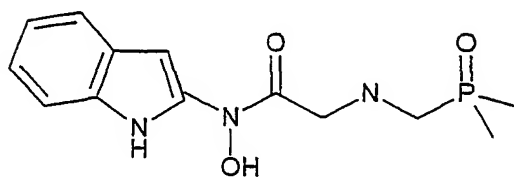
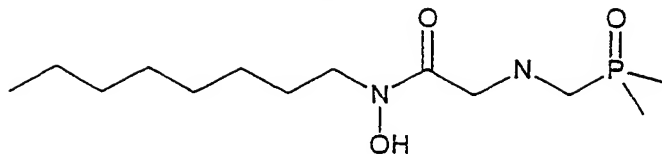


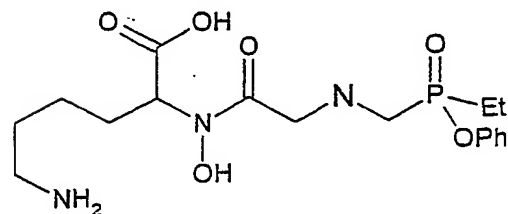
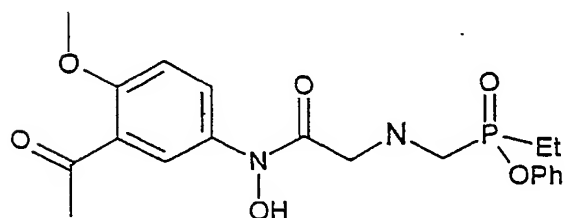
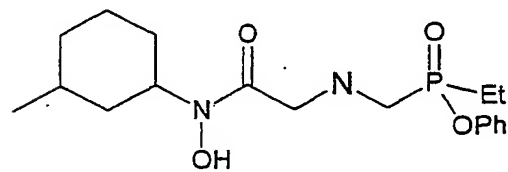
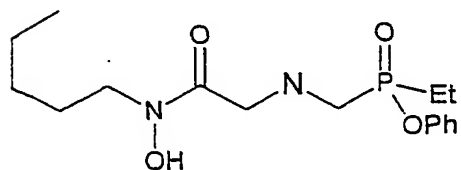
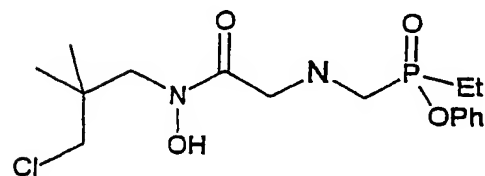
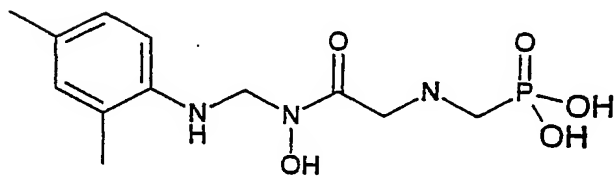
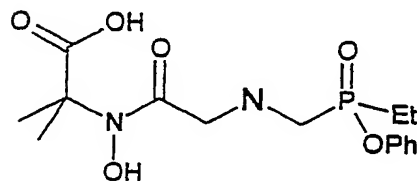
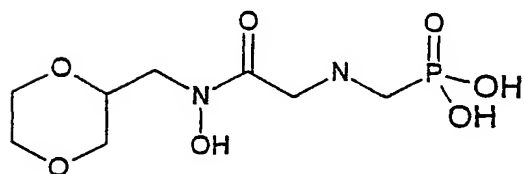
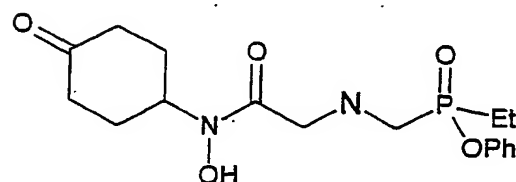
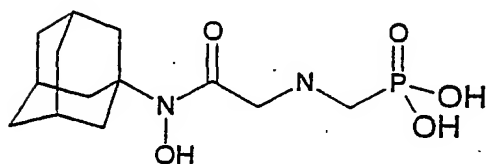
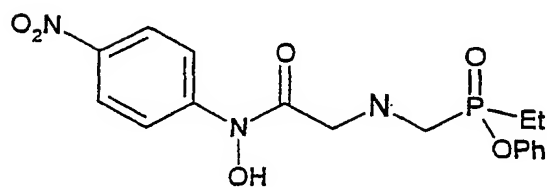
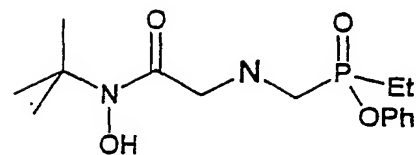
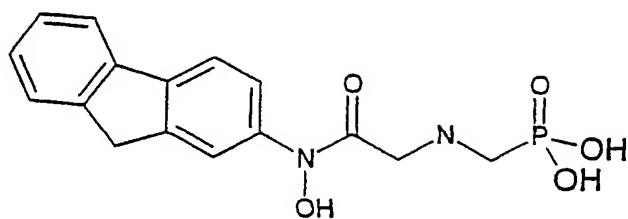




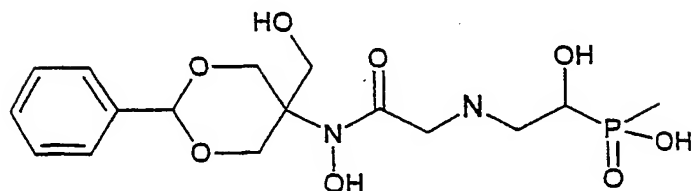
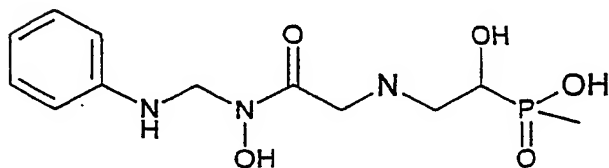
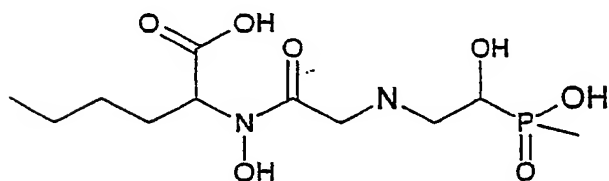
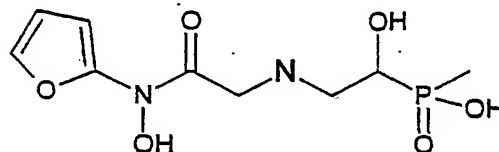
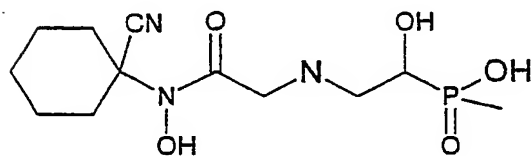
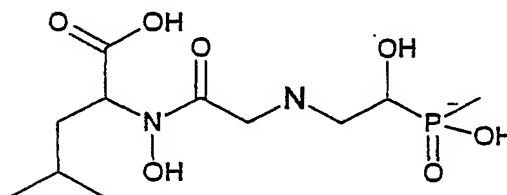
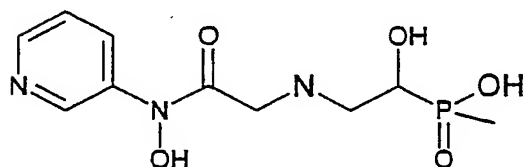
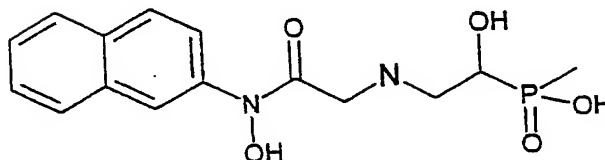
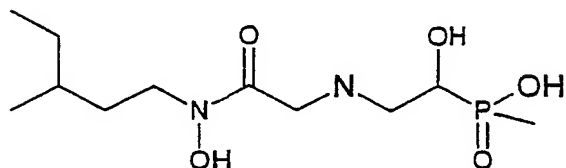
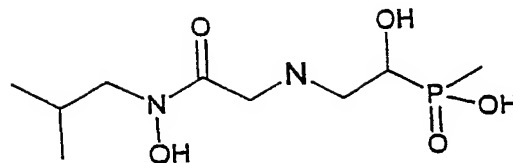
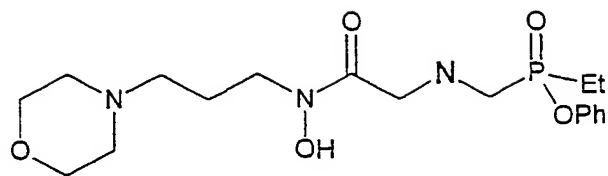




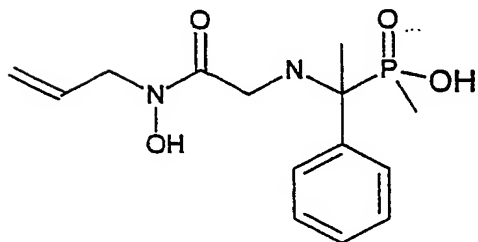
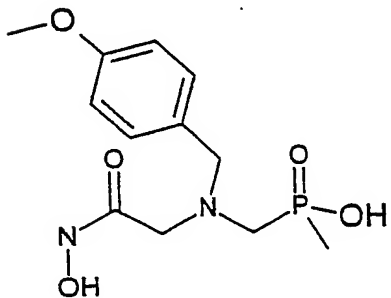
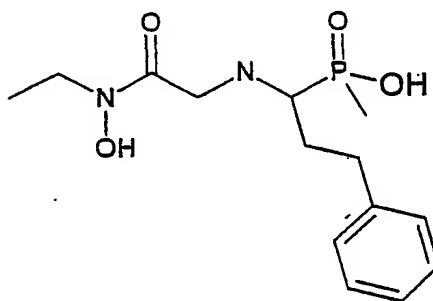
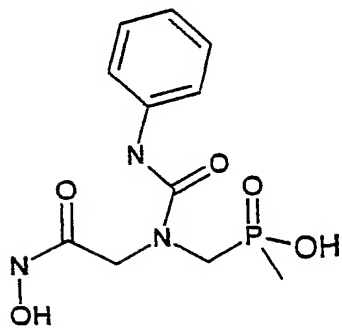
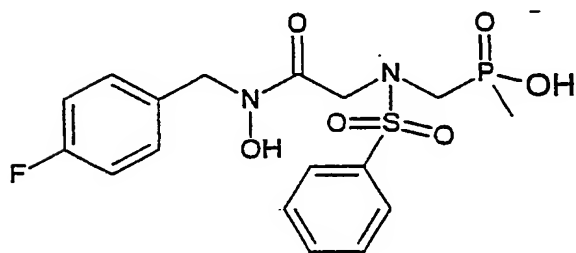
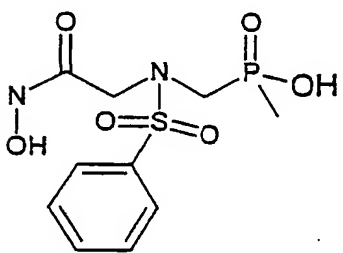
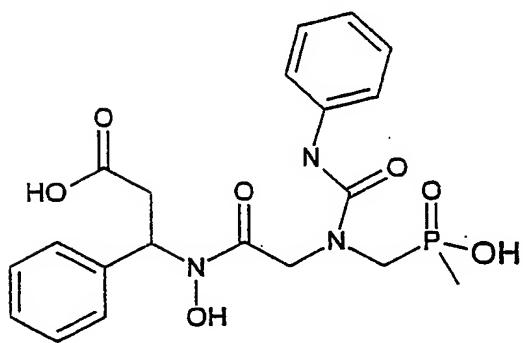
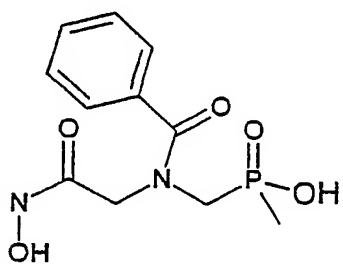
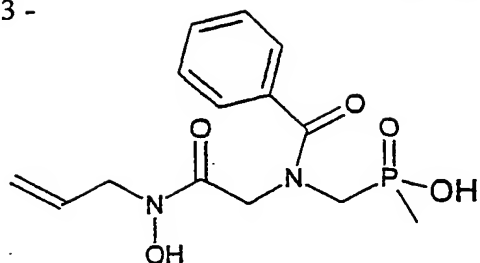
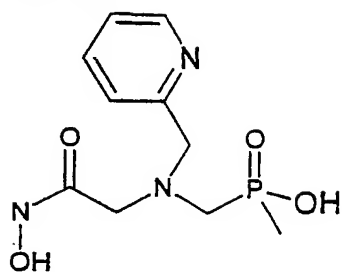


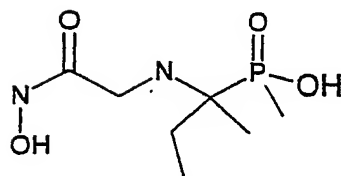
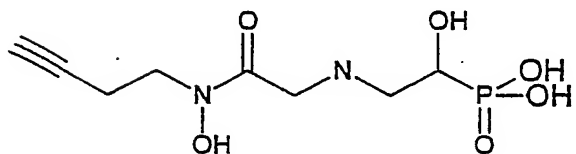
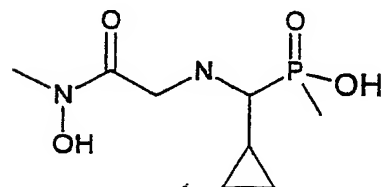
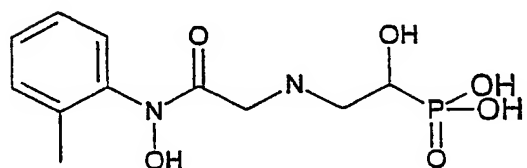
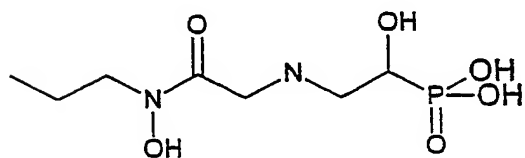
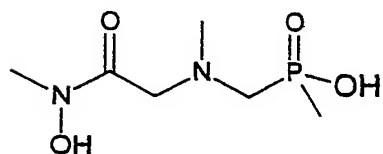
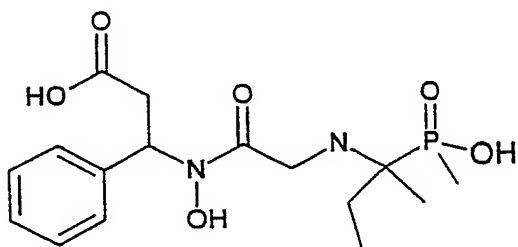
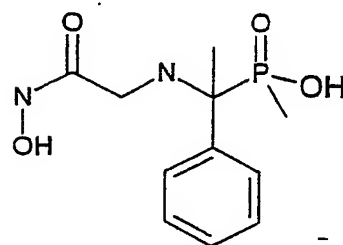
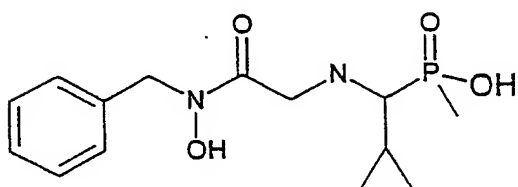
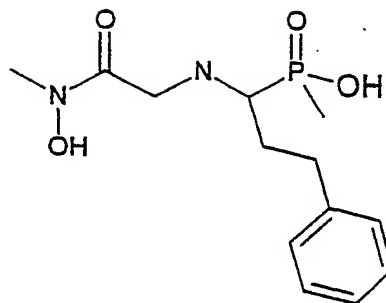
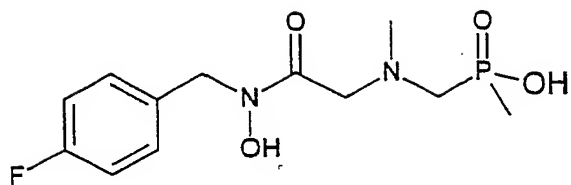


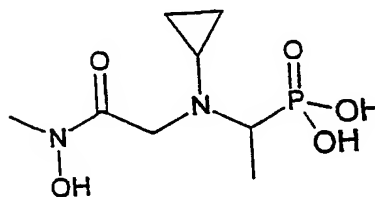
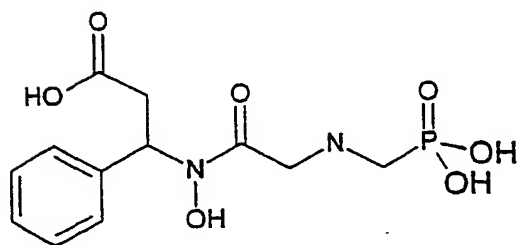
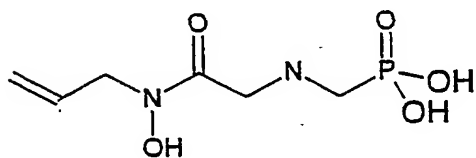
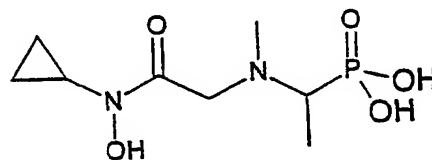
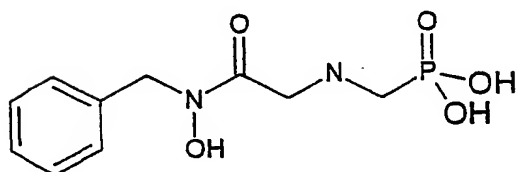
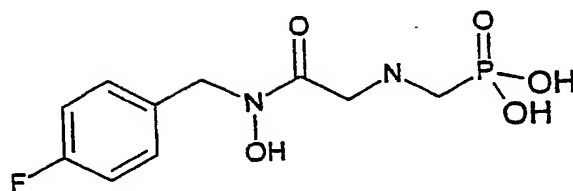
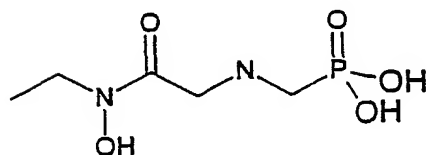
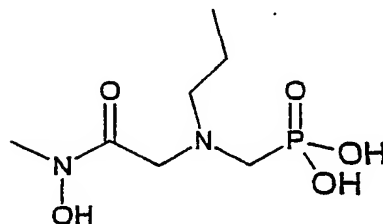
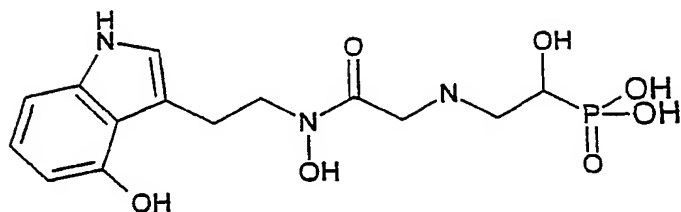
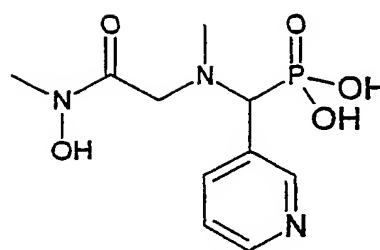
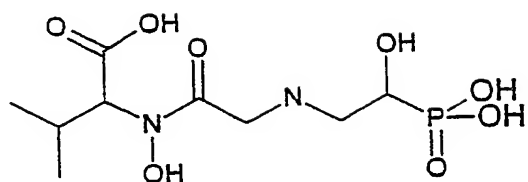
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

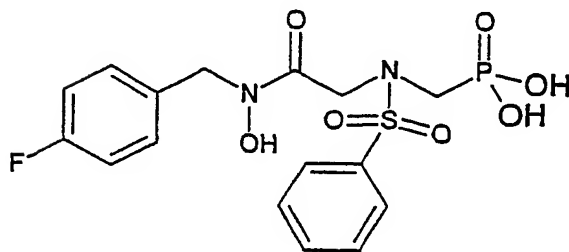
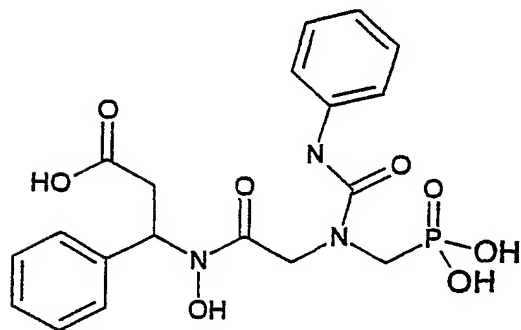
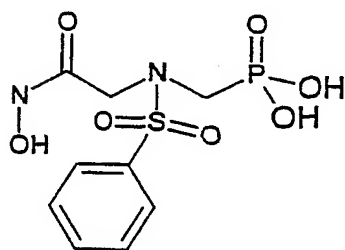
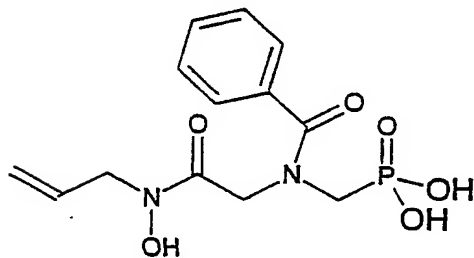
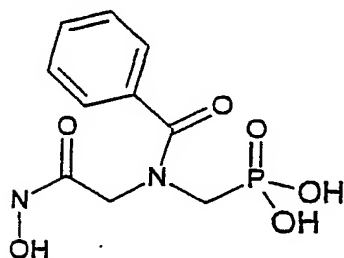
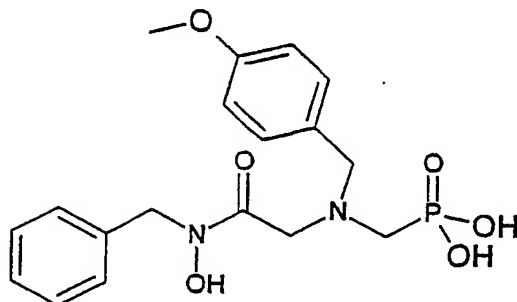
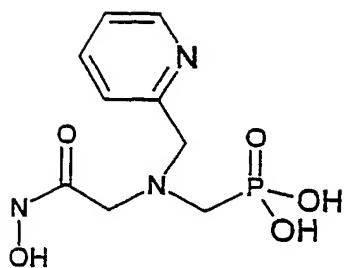
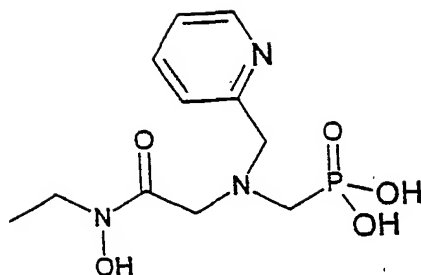
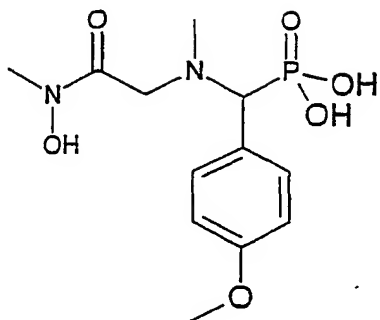


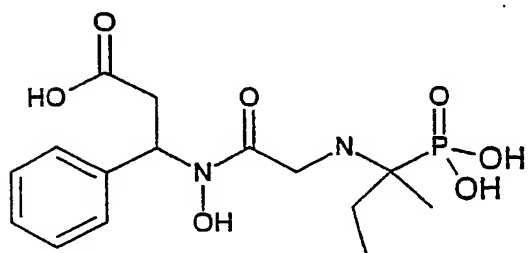
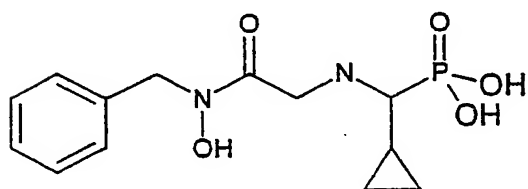
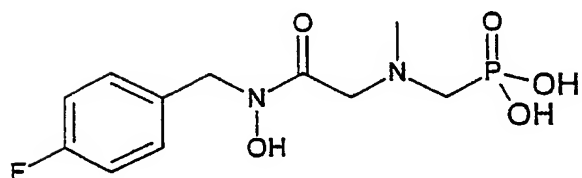
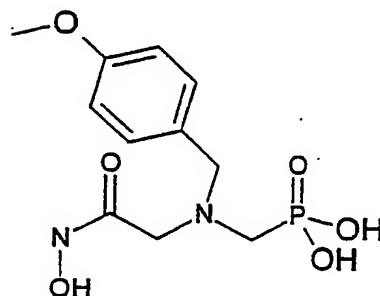
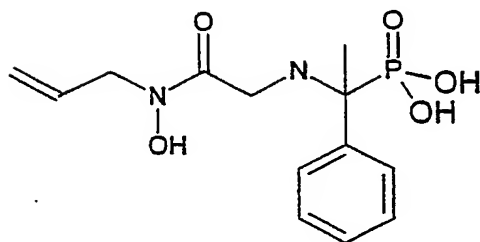
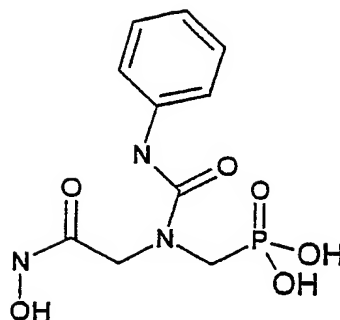
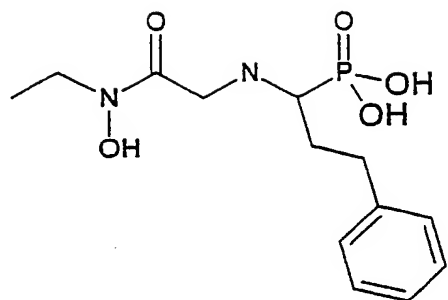


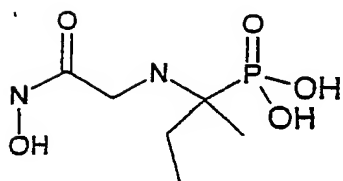
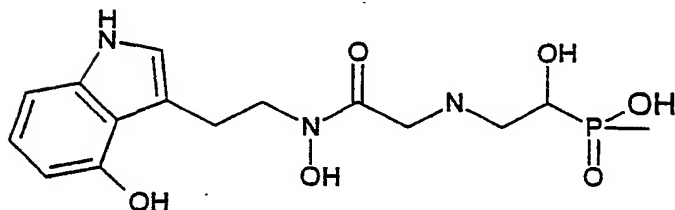
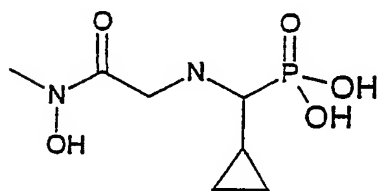
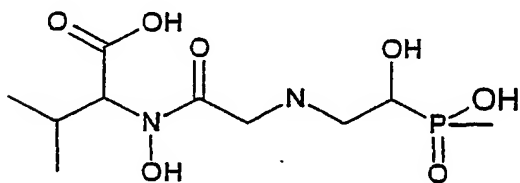
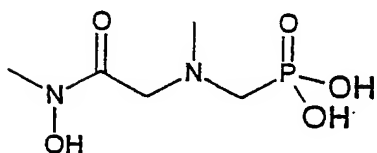
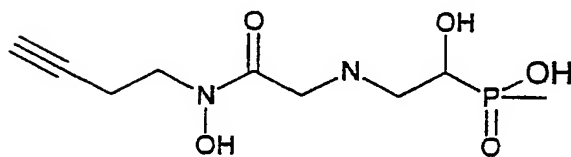
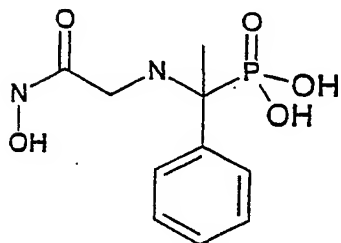
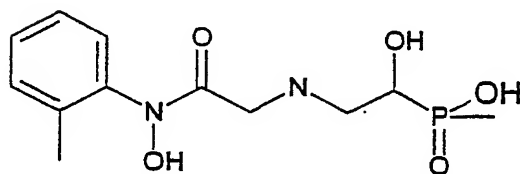
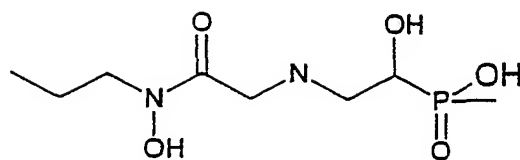
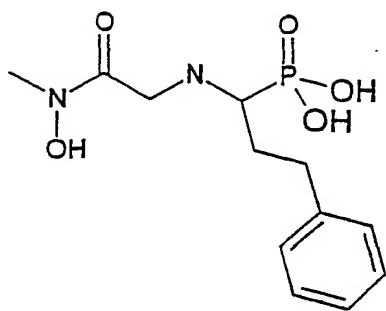


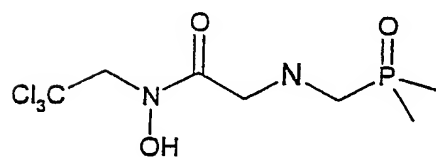
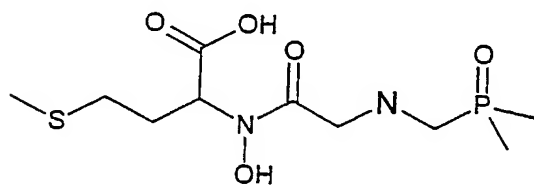
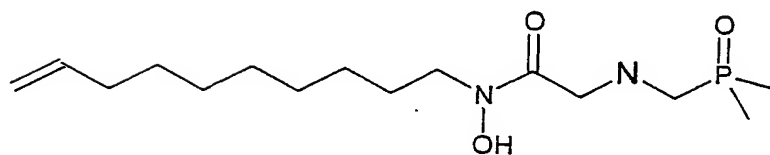
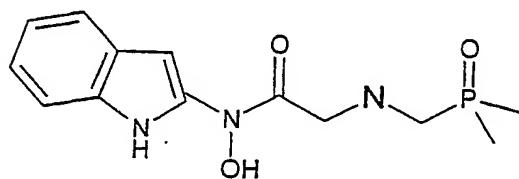
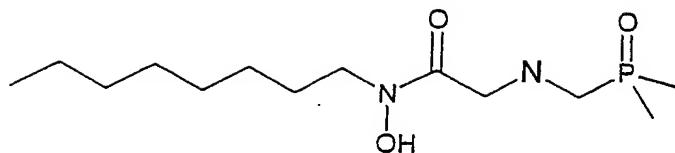


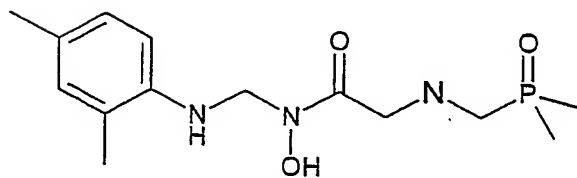
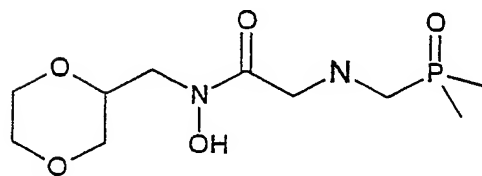
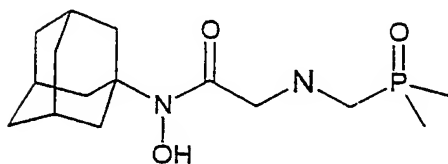
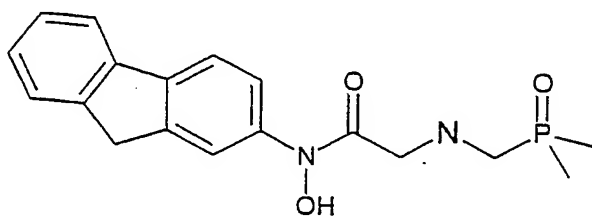
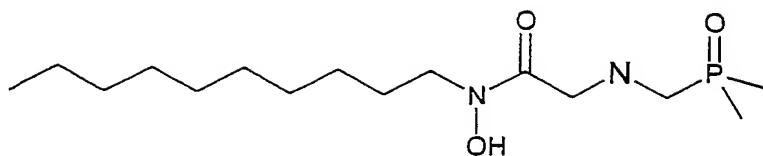




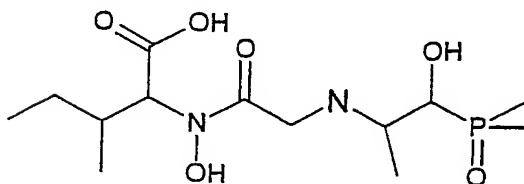
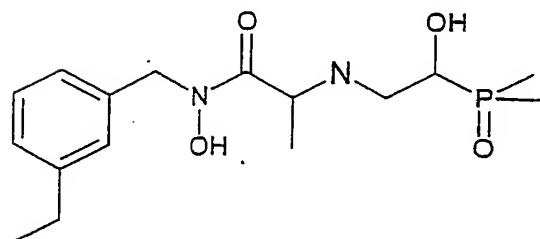
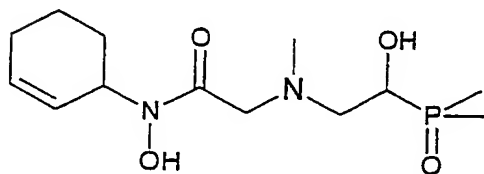
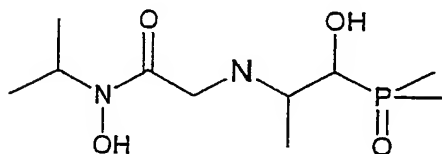
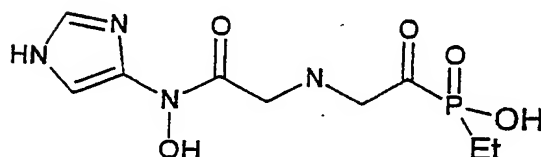
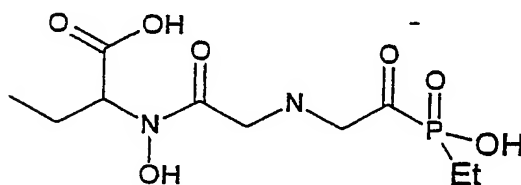
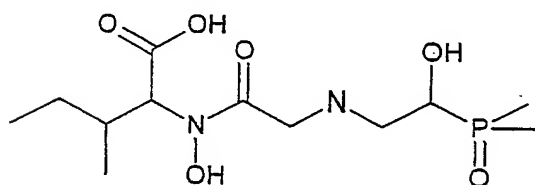
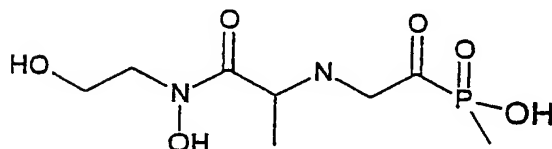
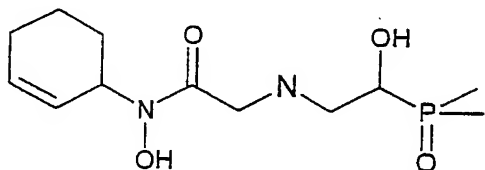
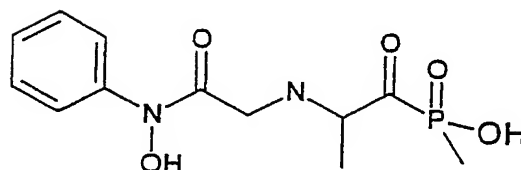
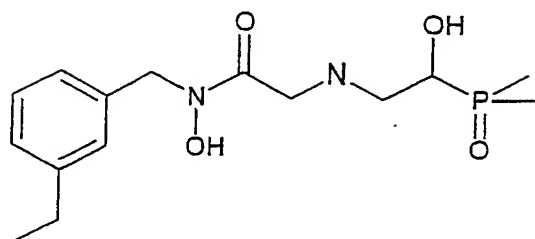
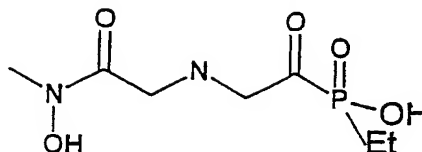
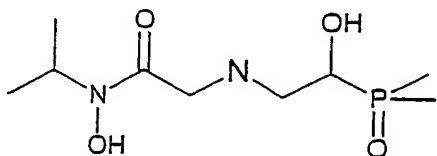


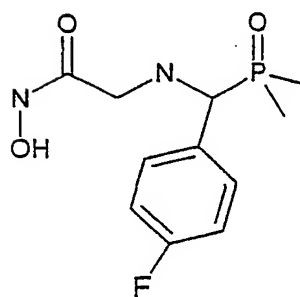
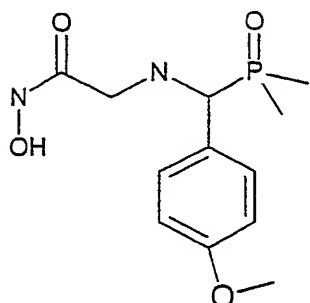
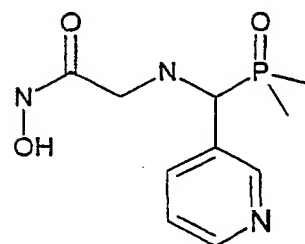
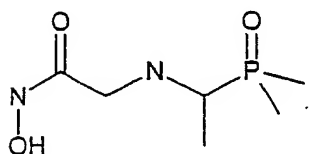
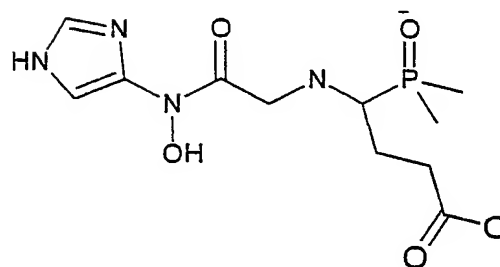
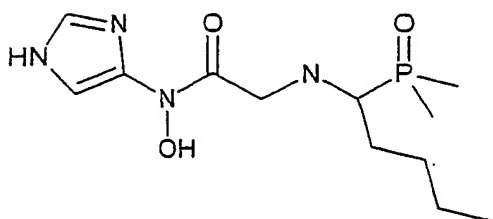
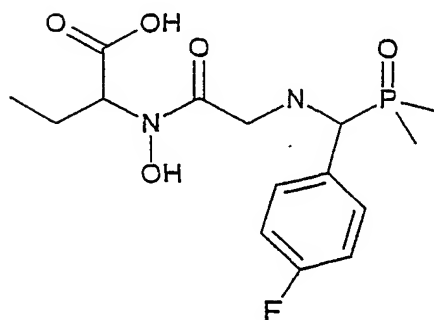
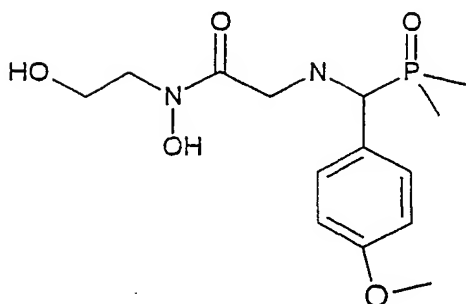
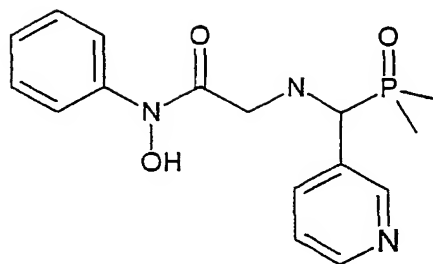
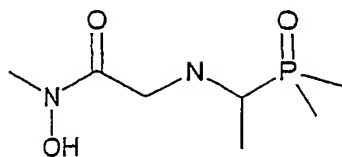


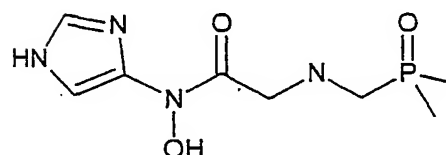
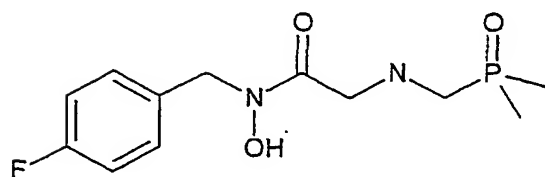
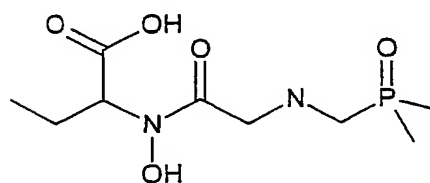
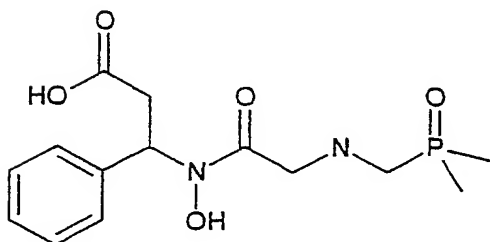
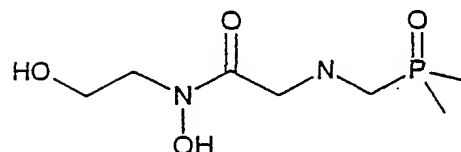
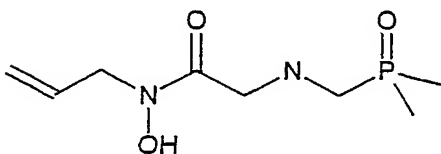
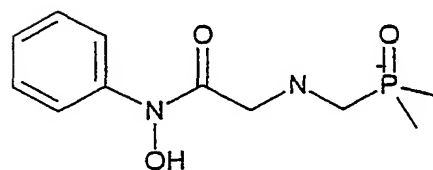
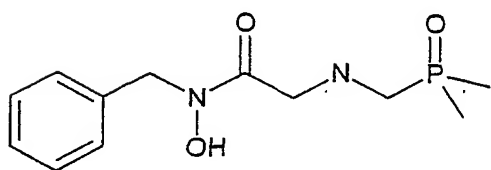
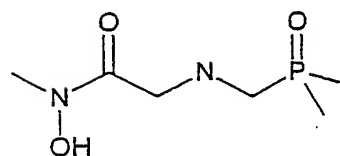
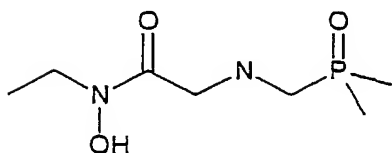
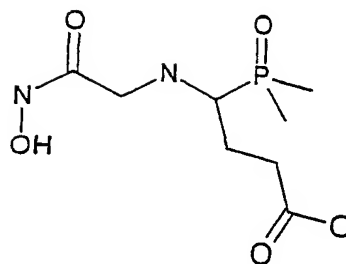
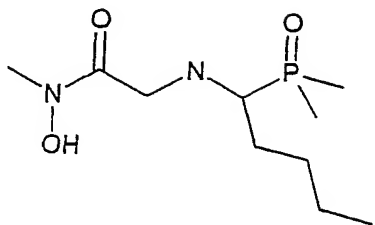


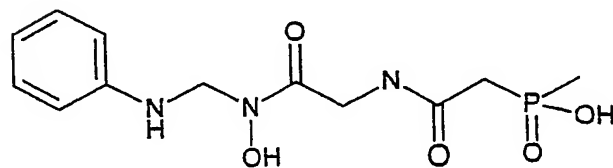
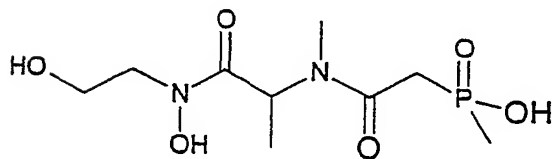
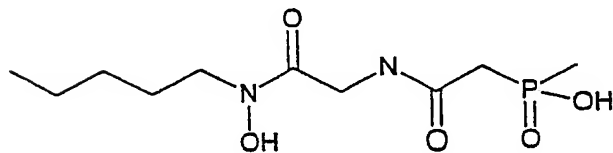
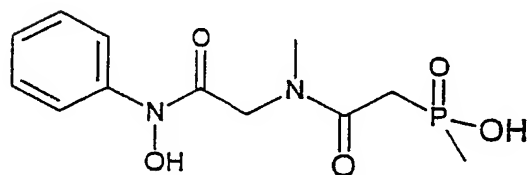
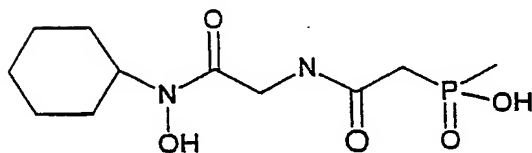
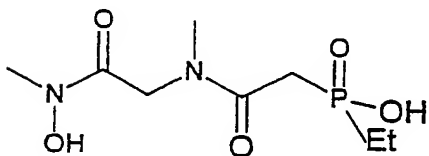
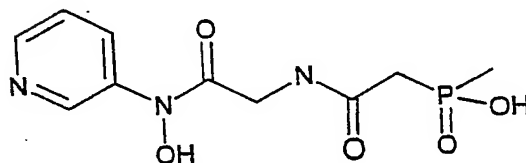
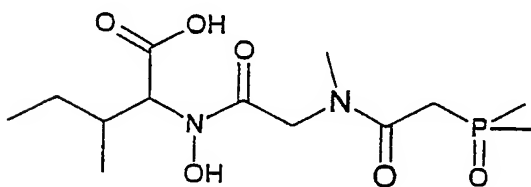
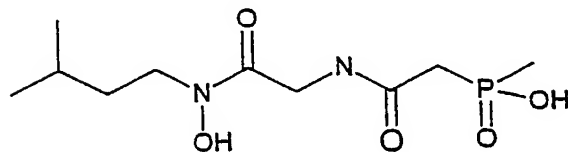
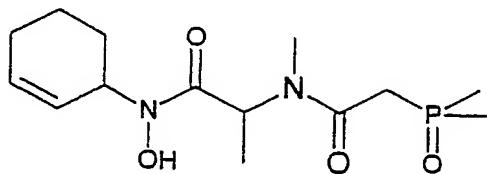
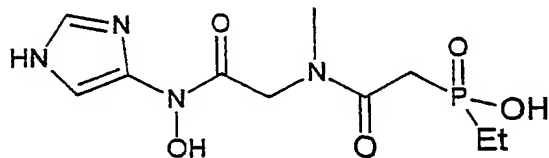
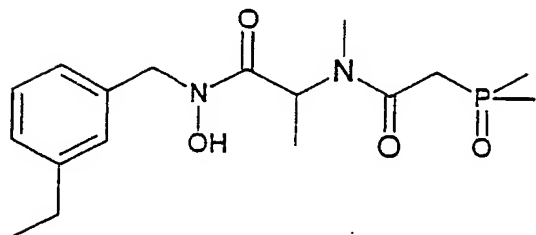
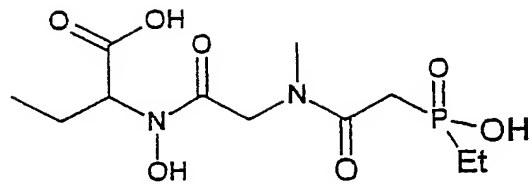
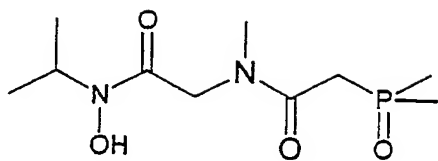


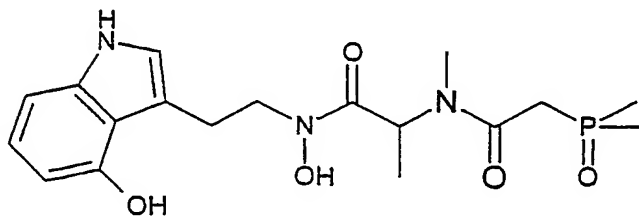
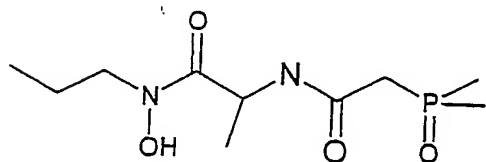
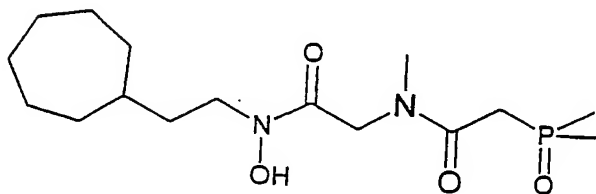
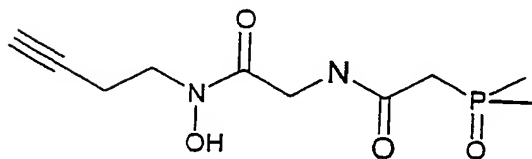
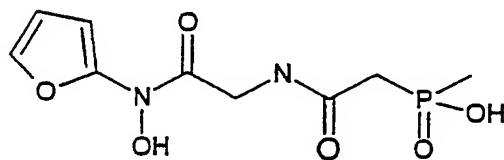
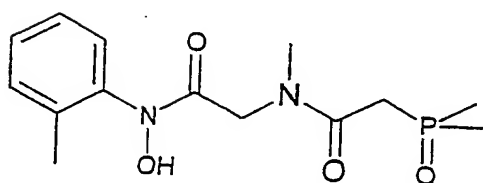
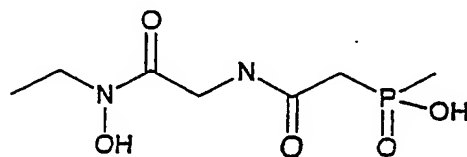
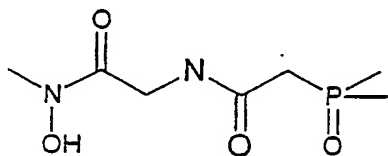
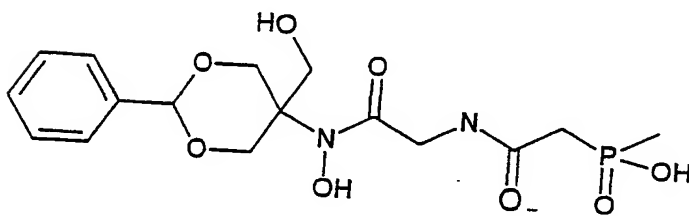
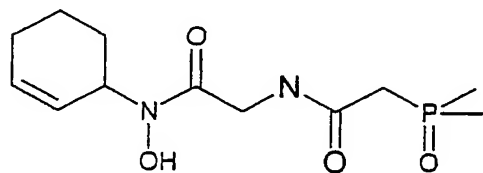
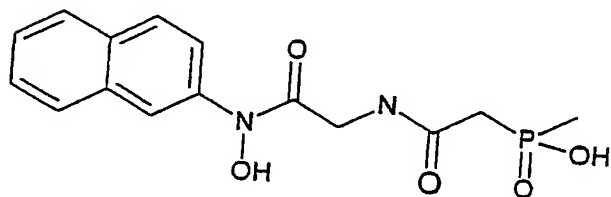
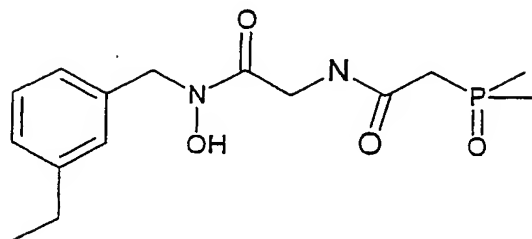
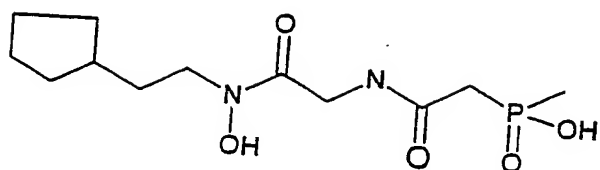
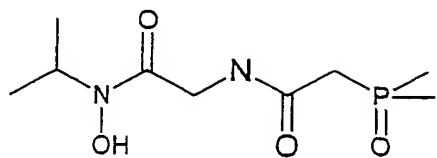


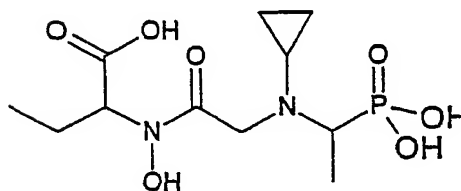
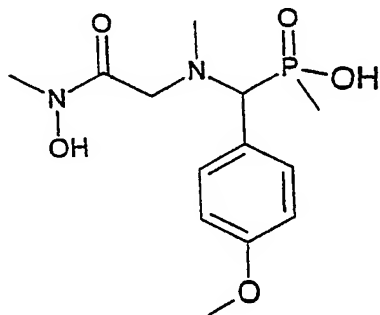
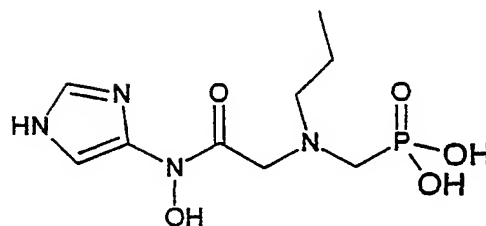
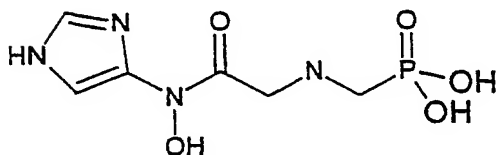
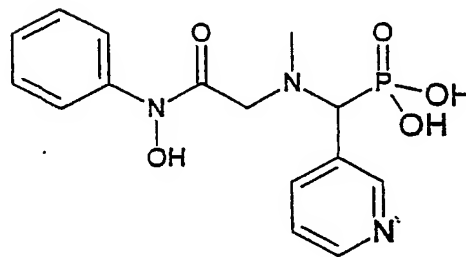
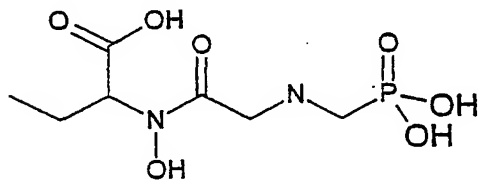
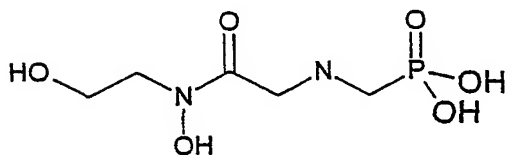
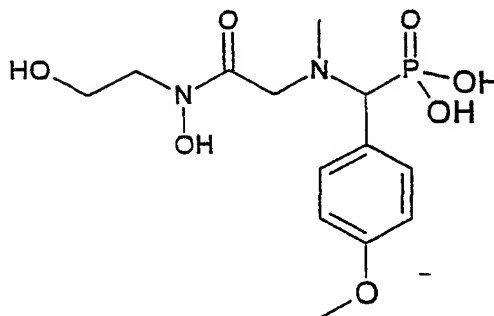
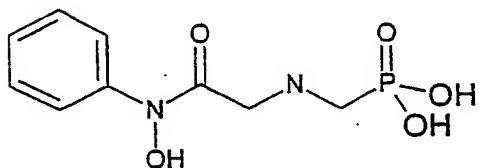
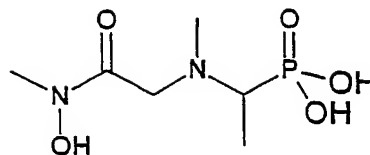
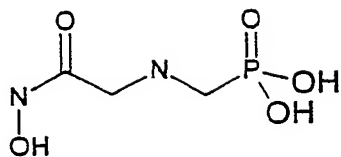


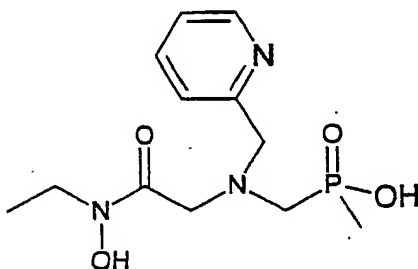
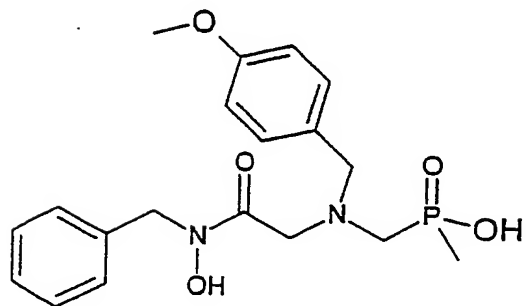
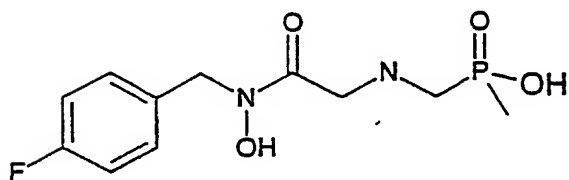
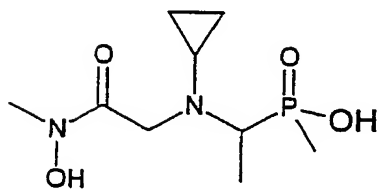
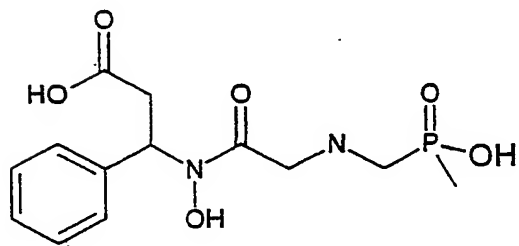
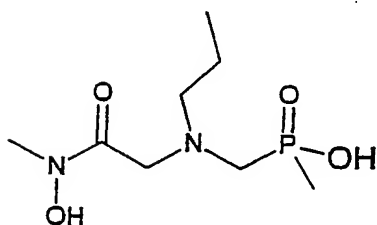
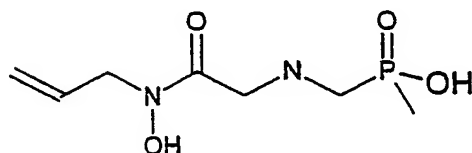
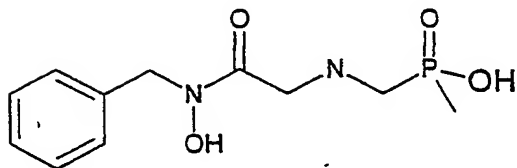
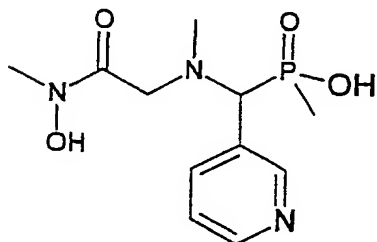
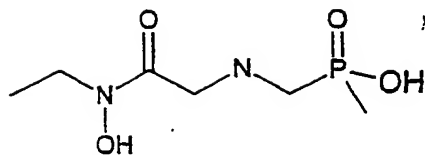
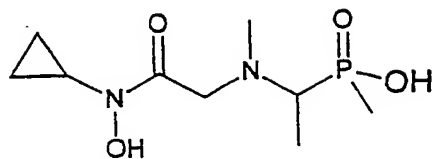












besteht.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus N-(1-Phosphonopentyl)-glycinhydroxamat, N-Methyl-N-[(3-pyridyl)-phosphonomethyl]-glycinhydroxamat, N-Butyl-N-(1-phosphonoethyl)-glycinhydroxamat, N-(1-Phosphono-1-methylpropyl)-L-alaninhydroxamat, N-Methyl-N-phosphonomethyl-L-alaninhydroxamat, N-Methyl-N-(1-phosphonoethyl)-L-alaninhydroxamat, N-Phosphonomethylglycin)-N-methylhydroxamat und (N-Phosphonomethylglycin)-N-isopropylhydroxamat besteht.
7. Verwendung von phosphororganischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Herbizid.
8. Verfahren zur selektiven pre- oder postemergenten Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen oder deren Anbaufläche mit einer wirksamen Menge mindestens einer der in einem der Ansprüche 1 bis 6 definierten Verbindungen gemäß Formel (I) oder eines mindestens eine solche Verbindung enthaltenden Mittels behandelt.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06536

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/38 A01N57/18 C07F9/58 C07F9/30 C07F9/53  
C07F9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 039 310 A (CIBA-GEIGY AG) 4 November 1981 (1981-11-04) cited in the application the whole document	1,7,8
Y	WO 99 52515 A (HASSAN, JOMAA) 21 October 1999 (1999-10-21) the whole document	1,7,8
Y	WO 00 31085 A (JOMAA, HASSAN) 2 June 2000 (2000-06-02) the whole document	1,7,8
Y	WO 00 04031 A (JOMAA, HASSAN) 27 January 2000 (2000-01-27) the whole document	1,7,8
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2001

Date of mailing of the international search report

12/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06536

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 50348 A (AGOURON PHARMACEUTICALS, INC.) 12 November 1998 (1998-11-12) Beispiel 4 und Ansprüche -----	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06536

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 39310	A	04-11-1981	CA 1162939 A1	28-02-1984
			DE 3161361 D1	15-12-1983
			EP 0039310 A2	04-11-1981
			IL 62722 A	31-07-1985
			JP 56169696 A	26-12-1981
			US 4414158 A	08-11-1983
			US 4629490 A	16-12-1986
			ZA 8102785 A	28-04-1982
WO 9952515	A	21-10-1999	DE 19825585 A1	21-10-1999
			DE 19843222 A1	30-03-2000
			DE 19843223 A1	30-03-2000
			AU 4120899 A	01-11-1999
			AU 4481699 A	01-11-1999
			BR 9909668 A	19-12-2000
			BR 9909669 A	19-12-2000
			CN 1297532 T	30-05-2001
			CN 1297352 T	30-05-2001
			WO 9952515 A2	21-10-1999
			WO 9952938 A2	21-10-1999
			EP 1071409 A2	31-01-2001
			EP 1071959 A2	31-01-2001
			HU 0101711 A2	28-09-2001
			TR 200002972 T2	22-01-2001
			AU 5981199 A	10-04-2000
			WO 0016757 A2	30-03-2000
			EP 1115388 A1	18-07-2001
			NO 20011430 A	09-05-2001
			AU 6328799 A	10-04-2000
			WO 0017212 A1	30-03-2000
WO 0031085	A	02-06-2000	DE 19854403 A1	31-05-2000
			AU 1652300 A	13-06-2000
			BR 9915671 A	14-08-2001
			WO 0031085 A1	02-06-2000
			EP 1133500 A1	19-09-2001
			NO 20012542 A	24-07-2001
WO 0004031	A	27-01-2000	DE 19831639 C1	11-05-2000
			DE 19843360 A1	30-03-2000
			AU 4481699 A	01-11-1999
			AU 5158099 A	07-02-2000
			BR 9912062 A	03-04-2001
			CN 1297532 T	30-05-2001
			CN 1309659 T	22-08-2001
			WO 9952938 A2	21-10-1999
			WO 0004031 A1	27-01-2000
			EP 1071959 A2	31-01-2001
			EP 1095050 A1	02-05-2001
			HU 0101711 A2	28-09-2001
			NO 20010200 A	14-03-2001
			TR 200002972 T2	22-01-2001
WO 9850348	A	12-11-1998	AU 7294098 A	27-11-1998
			WO 9850348 A1	12-11-1998
			US H1992 H1	04-09-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06536

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/38 A01N57/18 C07F9/58 C07F9/30 C07F9/53  
C07F9/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 039 310 A (CIBA-GEIGY AG) 4. November 1981 (1981-11-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7,8
Y	WO 99 52515 A (HASSAN, JOMAA) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) das ganze Dokument	1,7,8
Y	WO 00 31085 A (JOMAA, HASSAN) 2. Juni 2000 (2000-06-02) das ganze Dokument	1,7,8
Y	WO 00 04031 A (JOMAA, HASSAN) 27. Januar 2000 (2000-01-27) das ganze Dokument	1,7,8
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06536

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 50348 A (AGOURON PHARMACEUTICALS, INC.) 12. November 1998 (1998-11-12) Beispiel 4 und Ansprüche -----	1-3

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06536

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 39310	A	04-11-1981	CA 1162939 A1	28-02-1984
			DE 3161361 D1	15-12-1983
			EP 0039310 A2	04-11-1981
			IL 62722 A	31-07-1985
			JP 56169696 A	26-12-1981
			US 4414158 A	08-11-1983
			US 4629490 A	16-12-1986
			ZA 8102785 A	28-04-1982
WO 9952515	A	21-10-1999	DE 19825585 A1	21-10-1999
			DE 19843222 A1	30-03-2000
			DE 19843223 A1	30-03-2000
			AU 4120899 A	01-11-1999
			AU 4481699 A	01-11-1999
			BR 9909668 A	19-12-2000
			BR 9909669 A	19-12-2000
			CN 1297532 T	30-05-2001
			CN 1297352 T	30-05-2001
			WO 9952515 A2	21-10-1999
			WO 9952938 A2	21-10-1999
			EP 1071409 A2	31-01-2001
			EP 1071959 A2	31-01-2001
			HU 0101711 A2	28-09-2001
			TR 200002972 T2	22-01-2001
			AU 5981199 A	10-04-2000
			WO 0016757 A2	30-03-2000
			EP 1115388 A1	18-07-2001
			NO 20011430 A	09-05-2001
			AU 6328799 A	10-04-2000
			WO 0017212 A1	30-03-2000
WO 0031085	A	02-06-2000	DE 19854403 A1	31-05-2000
			AU 1652300 A	13-06-2000
			BR 9915671 A	14-08-2001
			WO 0031085 A1	02-06-2000
			EP 1133500 A1	19-09-2001
			NO 20012542 A	24-07-2001
WO 0004031	A	27-01-2000	DE 19831639 C1	11-05-2000
			DE 19843360 A1	30-03-2000
			AU 4481699 A	01-11-1999
			AU 5158099 A	07-02-2000
			BR 9912062 A	03-04-2001
			CN 1297532 T	30-05-2001
			CN 1309659 T	22-08-2001
			WO 9952938 A2	21-10-1999
			WO 0004031 A1	27-01-2000
			EP 1071959 A2	31-01-2001
			EP 1095050 A1	02-05-2001
			HU 0101711 A2	28-09-2001
			NO 20010200 A	14-03-2001
			TR 200002972 T2	22-01-2001
WO 9850348	A	12-11-1998	AU 7294098 A	27-11-1998
			WO 9850348 A1	12-11-1998
			US H1992 H1	04-09-2001